

Kolloidale Kristalle aus monodispersen Silika-Polymer Hybridpartikeln

Vom Fachbereich Chemie
der Technischen Universität Darmstadt

zur Erlangung des akademischen Grades eines

Doktor-Ingenieurs (Dr.-Ing.)

genehmigte
Dissertation

vorgelegt von

Dipl.-Ing. Peter Spahn
aus Hanau

Referent:	Prof. Dr.rer.nat. Matthias Rehahn
Korreferent:	Prof. Dr.rer.nat. Jörg J. Schneider
Tag der Einreichung:	25. Januar 2008
Tag der mündlichen Prüfung:	7. April 2008

Darmstadt 2008

D17

Herrn Prof. Dr. Rehahn danke ich dafür, dass ich diese Doktorarbeit im Deutschen Kunststoff-Institut durchführen konnte.

Mein besonderer Dank gilt Dr. Tilmann Ruhl, der meine Arbeit in der ersten Hälfte betreute. Seine Visionen und die Diskussionen mit ihm waren mir eine wichtige Motivation. Mit Bestürzung erfüllt mich sein unerwarteter Tod im Jahre 2006.

Ebenso möchte ich mich bei Dr. habil. G. P. Hellmann bedanken, der die Betreuung dann übernahm.

Den Firmen Merck KGaA und EADS und dem BMBF habe ich für die Förderung von Teilen dieser Arbeit innerhalb des BMBF-Projekts KODO (13N8278) zu danken.

Viele Analysen konnten im Hause nicht durchgeführt werden und ich habe sie durch externe, großzügige Hilfe erhalten: Herrn Dr. H. Winkler, Herrn R. Schneider und Herrn U. Ohl (Merck KGaA, Darmstadt) danke ich für die Unterstützung mit Reflektions- und Zeta-Potentialmessungen, REM-Aufnahmen und farbmtrischen Auswertungen, Herrn Dr. O. Rohr und Herrn Dr. T. Halldorsson (EADS) für Ätzversuche, Reflektionsmessungen und REM-Aufnahmen, den Herren M. Jourdan, Dr. K. Koch und Dr. O. Laeri (Institut für Angewandte Physik, TU Darmstadt) für REM-Untersuchungen und Reflektionsmessungen, Frau P. Spies (NaWoTec) für die speziellen REM-Aufnahmen der Doppelopale und Herrn M. Adler (Freudenberg Forschungsdienste) für die Messungen von Partikelgrößenverteilungen.

Den Kollegen des Deutschen Kunststoff-Instituts, mit denen ich täglich zusammengearbeitet habe, möchte herzlichen Dank sagen. An die mir entgegengebrachte Hilfsbereitschaft und die kollegiale Atmosphäre werde ich mich immer gern erinnern. Vor allem danke ich Herrn B. Viel für AFM-Untersuchungen, den Herren A. Golriz und J. Spengler für REM-Aufnahmen, Herrn C. Brinkmann für GPC-Messungen, Herrn Dr. W. Radke für die thermogravimetrischen Analysen, Frau C. Hock und Frau M. John für die FTIR-spektroskopischen Messungen und den Herren C. Schäfer und M. Mazurowski für ihre Hilfe im Labor. Den Mitarbeitern des Technikums, insbesondere Herrn G. Vulpus und Herrn H. Dörr, danke ich für die Unterstützung bei der Verarbeitung der Polymere.

Diese Arbeit wurde im Ernst-Berl-Institut für Technische und Makromolekulare Chemie der TU Darmstadt und im Deutschen Kunststoff-Institut in der Arbeitsgruppe von Prof. Dr. M. Rehahn unter der wissenschaftlichen Anleitung von Dr. habil. G. P. Hellmann in der Zeit von Februar 2003 bis April 2007 durchgeführt.

Veröffentlichungen zu dieser Arbeit:

Artikel

T. Ruhl, P. Spahn, H. Winkler, G. P. Hellmann "Colloidal Crystals from Core-Shell Latex Spheres by Compression Moulding" *Progr. Coll. Polym. Sci.* **2004**, 129, 82.

T. Ruhl, P. Spahn, G. P. Hellmann, H. Winkler "Large Area Photonic Crystals" in *Photonic materials and nanostructures*, R. M. de la Rue, P. Viktorovitch, C. M. Sotomayor Torres, M. Midrio (Hrsg.), *Proc. SPIE-Int. Soc. Opt. Eng.* **2004**, 5450, 67.

T. Ruhl, P. Spahn, C. Jamois, C. Hermann, O. Hess "Photonic Crystals from Inorganic-Polymeric Hybrid-Particles" in *Photonic Crystal Materials and Devices III*, R. M. de la Rue, P. Viktorovitch, C. Lopez, M. Midrio (Hrsg.), *Proc. SPIE-Int. Soc. Opt. Eng.* **2006**, 6182, 61820J.

T. Ruhl, P. Spahn, C. Hermann, C. Jamois, O. Hess "Double-Inverse-Opal Photonic Crystals: The Route to Photonic Bandgap Switching" *Adv. Funct. Mater.* **2006**, 16, 885-890.

Vorträge

T. Ruhl, P. Spahn, B. Viel, H. Winkler, G. P. Hellmann "Colloidal Crystals from Core-Shell Latex Spheres by Compression Moulding" Bayreuth Polymer Symposium and 42th Biennial Meeting of the German Colloid Society, 2003.

T. Ruhl, P. Spahn, G. P. Hellmann "Colloidal Crystalline Structures from Core-Shell Latices and Inorganic-Polymeric Hybrid Particles" International Symposium on Polymers in Dispersed Media, Lyon 2004.

T. Ruhl, P. Spahn, H. Winkler, G. P. Hellmann "Large Area Photonic Crystals" Photonics Europe, Strasbourg, 2004.

P. Spahn, C. Hermann, O. Hess, T. Ruhl „Photonische Kristalle aus Kern-Schale Hybridpartikeln“ Makromolekulares Kolloquium, Freiburg, 2005.

P. Spahn, B. Viel, H. Winkler, G.P. Hellmann, T. Ruhl „Photonische Kristalle - Farben ohne Farbstoff“ SKZ-Fachtagung Transparente Kunststoffe, Würzburg, 2005.

T. Ruhl, P. Spahn, C. Jamois, C. Hermann, O. Hess "Photonic Crystals from Inorganic-Polymeric Hybrid-Particles" Photonics Europe, Strasbourg, 2006.

P. Spahn, T. Ruhl, G. P. Hellmann "High Quality SiO₂-Polymer Hybrid Dispersions for New Color Effect Materials and Coating Applications" ACS National Meeting, PMSE Division, San Francisco, 2006.

Poster

P. Spahn, T. Ruhl, H. Winkler, G. P. Hellmann "Porous Colloidal Crystals from Inorganic-Polymeric Hybrid Particles" GDCh-Jahrestagung, München 2003.

P. Spahn, T. Ruhl, G. P. Hellmann "Photonic Crystals from Silica-Polymer Hybrid Particles" Makromolekulares Kolloquium, Freiburg 2004 (ausgezeichnet mit dem Posterpreis).

P. Spahn, T. Ruhl, G. P. Hellmann "Photonic Crystals from Core-Shell Latex Spheres by Compression Moulding" Nano 2004, Wiesbaden, 2004.

P. Spahn, T. Ruhl "High Quality SiO₂-Polymer Hybrid Dispersions For New Color Effect Materials" Nürnberg Congress during the European Coatings Show, Nürnberg, 2005.

C. Hermann, C. Jamois, A. Klaedtke, D.P. Aryal, T. Ruhl, P. Spahn O. Hess "Double Inverse Opals - A New Approach for a Switchable Complete Photonic Bandgap" PECS-VI: International Symposium on Photonic and Electromagnetic Crystal Structures, Aghia Pelaghia, Crete, Greece, 2005

Patentanmeldungen

DE 10341198

H. Winkler, R. Schneider, G. P. Hellmann, T. E. Ruhl, P. Spahn „Verwendung von Kern-Mantel Partikeln“ Merck Patent GmbH (Anmelder), 2003.

DE 102004 009569

H. Winkler, G. P. Hellmann, T. E. Ruhl, P. Spahn „Verwendung von Kern-Mantel-Partikeln“ Merck Patent GmbH (Anmelder), 2004

Inhalt

1	Einführung	3
1.1	<i>Stand der Technik und Struktur der Arbeit</i>	7
1.2	<i>Ziele</i>	15
2	Opale und Wellen	17
2.1	<i>Opalgitter</i>	17
2.2	<i>Lichtstreuung</i>	19
2.3	<i>Photonik und Phononik</i>	30
3	Stand der Technik: Kolloidpartikel und Opale	37
3.1	<i>Synthesemethoden für kolloidale Kugelpartikel</i>	37
3.2	<i>Präparationsmethoden für Opalschichten und –filme</i>	63
3.3	<i>Charakterisierung</i>	74
4	Silika-Polymer-Hybridpartikel	83
4.1	<i>Silikapartikel</i>	84
4.2	<i>Silanisierung</i>	92
4.3	<i>Medienwechsel</i>	98
4.4	<i>Polymerschalen</i>	100
4.5	<i>C₁S-Partikel</i>	111
4.6	<i>Polymer-Silika-CS-Hybridpartikel</i>	114
4.7	<i>Hohlpartikel</i>	119
4.8	<i>Zusammenschau der Partikelchemie</i>	121
5	Hybridopale und polymere Inversopale	122
5.1	<i>Hybridopalfilme</i>	123
5.2	<i>Inversopalfilme</i>	135
6	Anorganische Opalschichten	148
6.1	<i>Einfache Opalschichten</i>	148
6.2	<i>Inversopal und Doppelopale</i>	152
7	Photonische und phononische Effekte	164
7.1	<i>Photonik</i>	164
7.2	<i>Phononik</i>	168
8	Zusammenfassung	170
9	Experimente	174
9.1	<i>Chemikalien</i>	174
9.2	<i>Synthesen</i>	175
9.3	<i>Polymerverarbeitung</i>	183
9.4	<i>Messmethoden</i>	187
10	Literatur	196

Abkürzungen und Symbole

θ	Einfallswinkel des Lichtes in Luft
δ	Einfallswinkel des Lichtes nach Brechung an der Probenoberfläche
$\lambda, \lambda_{\text{hkl}}$	Lichtwellenlänge, Wellenlänge der Bragg-Reflektion an der (hkl)-Netzebene
θ_{Detektor}	Detektorwinkel
ϕ_i	Volumenanteile der Phase i
θ_{R}	Glanzwinkel
ℓ_{Sil}	Belegungsgrad der Partikeloberflächen mit Silan
AFM	Rasterkraftmikroskopie, atomic force microscopy
a_{hkl}	Netzebenenabstand der (hkl)-Ebenen
ALMA	Allylmethacrylat
BzMA, PBzMA	Benzylmethacrylat, Polybenzylmethacrylat
c	Konzentration
C, CS, C ₁ S	Kernpartikel, Kernschale-Partikel, Kern-Zwischenschicht-Schale-Partikel
D	Partikeldurchmesser
d	Abstand der Partikelmittelpunkte in Opalfilmen
EA, PEA	Ethylacrylat, Polyethylacrylat
fcc	Kubisch flächenzentriertes Kristallgitter
FTIR	Fourier-Transform Infrarotspektroskopie
GPC	Gelpermeationschromatographie (Größenausschlußchromatographie)
hkl	Millersche Indizes der Netzebenen im fcc-Kristallgitter
MEMO	Methacryloxypropyltrimethoxysilan
MMA, PMMA	Methylmethacrylat, Polymethylmethacrylat
M_w	gewichtsmittlere Molmasse
n, Δn , n_{eff}	Brechungsindex (Brechzahl), Brechungsindexkontrast, gemittelter Brechungsindex
PS	Polystyrol
q_{hkl}	Wellenvektor im reziproken Raum
REM	Rasterelektronenmikroskopie
SDS	Natriumdodecylsulfat
TEM	Transmissionselektronenmikroskopie
TEOS	Tetraethylorthosilan
T_g	Temperatur des Glasübergangs
TGA	Thermogravimetrie
THF	Tetrahydrofuran
w	Massenanteil
$x_{\text{H}_2\text{O}}, x_{\text{NH}_3}$	Molverhältnis von Wasser oder Ammoniak zu Tetraethylorthosilan

1 Einführung

Die moderne Entwicklung von polymeren Werk- und Effektstoffen ist darauf ausgerichtet, das Eigenschaftsspektrum entscheidend zu erweitern. Entwickelt werden außergewöhnliche Kunststoffe mit höchster Belastbarkeit und Medienresistenz, mit elektrischer Leitfähigkeit, Magnetismus oder besonderen Wechselwirkungen mit Licht, mit spezifischen Barriereigenschaften oder funktionellen Oberflächen sowie mit optisch, elektrisch oder mechanisch anisotropem Verhalten, die den Polymeren neue Einsatzfelder und Märkte erschließen werden. Auch Hybridwerkstoffe, in denen die Polymeren mit anderen Materialien kombiniert sind, werden zunehmend realisiert.¹⁻¹²

Neuartige Eigenschaften können den Polymeren und den von ihnen abgeleiteten Materialien entweder durch molekulares oder durch supermolekulares Design verliehen werden. Bei der traditionelleren molekularen Strategie werden die Polymerketten aus funktionsoptimierten Monomeren aufgebaut. Bei der jüngeren supermolekularen Strategie werden mit chemischen und physikalischen Mitteln auf der nano- bis mikroskopischen Skala funktionelle Phasengefüge erzeugt. Deren Eigenschaften leiten sich aus denen der Einzelphasen ab, werden aber darüber hinaus, oft sogar vorherrschend, vom Phasengefüge geprägt, das sich vielfach aufgrund von Prozessen der Selbstorganisation durch besondere Ordnungsphänomene auszeichnet.

Ein optisches Kriterium teilt diese mehrphasigen Systeme in zwei Klassen:

- *Unsichtbare Phasen:* Phasen im Größenbereich $< 0,1 \mu\text{m}$ werden von sichtbarem Licht nicht aufgelöst. Die Materialien bleiben transparent.
- *Sichtbare Phasen:* Größere Phasen streuen Licht. Von ungeordneten Phasengefügen wird Licht aller Wellenlängen diffus gestreut und reflektiert. An geordneten Gefügen wird das Licht dagegen gerichtet und farbselektiv gebeugt, woraus sich bei Phasen im Größenbereich von einigen Hundert Nanometer außerordentliche Farbeffekte ergeben. Mit solchen reflektionsbedingten Farben befasst sich diese Arbeit.

Zur ersten Klasse zählen die Blockcopolymerstrukturen.¹³⁻¹⁸

Die spontane Mikrophasenseparation von Blockcopolymeren zu hochgeordneten Phasensystemen, zum Beispiel zu der Lamellarstruktur in Abb. 1.1a, ist das bekannteste Beispiel für die Selbstorganisation von Polymeren. Sie ist einer molekularen Zwangskraft zu verdanken (Abb. 1.1b): Die Teilketten A und B der Copolymergesamtkette streben wegen ihrer *physikalischen* Unverträglichkeit auseinander, werden aber von ihrer *chemischen* Verknüpfung dazu gezwungen, im Kontakt miteinander zu bleiben. Das Ergebnis ist faszinierend: Jede Blockcopolymerkette durchquert eine Phasengrenze (Abb. 1.1c). Entsprechend fein, beinahe nanoskopisch, sind die Phasen.

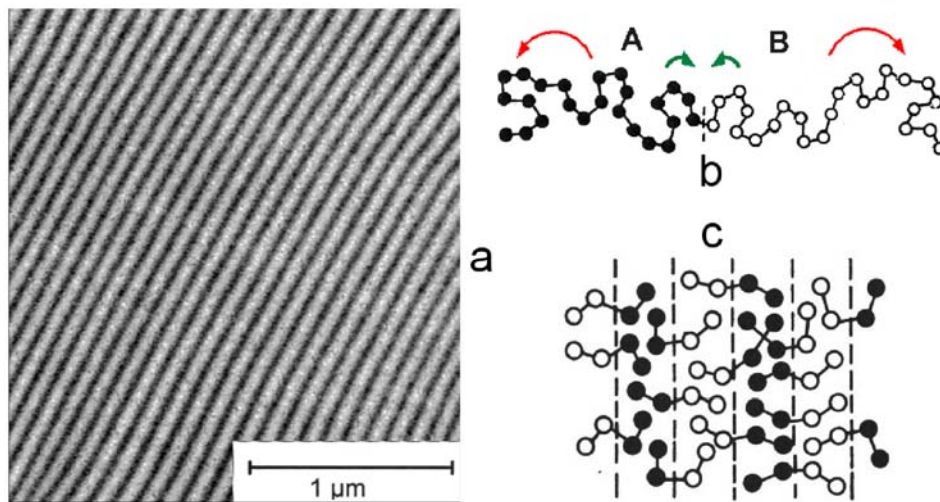


Abb. 1.1. Zweiblockcopolymer: (a) Selbstorganisation zu einer lamellaren Mikrophasenstruktur, (b) Kette aus zwei Blöcken, die chemisch zusammengehalten werden (grün), aber physikalisch auseinanderstreben (rot), (c) Anordnung der Ketten in der Lamellarstruktur.

Zunehmend wendet sich das akademische und industrielle Interesse aber der zweiten Klasse zu. Im Jahre 2000 wurde von Physikern das Heraufkommen eines optischen Jahrhunderts angekündigt. Als Zukunftstechnologien gelten die Optoelektronik (Leitung und Schaltung von Licht, Photonik), die Photovoltaik (Strom aus Licht), die Elektrolumineszenz, die Photokatalyse, die Sensorik mit Lichteffekten und die Nanolithografie.¹⁹⁻²² Ausgenutzt werden alle Mechanismen, über die Licht mit Materie wechselwirkt: Die Reflexion an glatten und strukturierten Oberflächen, die Absorption in farbigen Materialien, die Umwandlung von Licht in elektrische Spannung, die photochemische Initiation von Reaktionen und die Streuung auf und in geordnet strukturierten Materialien.

Ein spezielles Strukturprinzip, das farbselektive Reflexion bewirkt, führt die Natur in den Opalen vor (Abb. 1.2a), die zu den Halbedelsteinen zählen: Der Natuopal besteht aus kolloidalen Kristalliten, in denen Silika-Kugelpartikel ein kubisch-flächenzentriertes (fcc) Gitter bilden. Ein zweites, amorphes Matrixsilikat mit einem etwas geringeren Brechungsindex verkittet die Silika-Kugeln miteinander. Die Reflexion ist dem optischen Kontrast, also dem Brechungsindexunterschied Δn der beiden Silikate, zu verdanken.^{23,24}

Sichtbares Licht wird an den Lagen der (111)-Ebene des Opalgitters gebeugt (Abb. 1.2b). Die reflektierte Farbe hängt vom Einfallswinkel θ des Lichtes und dem Brechungsindex n des Opals sowie der Periode a_{111} und dem Kippwinkel φ der Ebenen ab. Das prächtige Farbspiel des Edelsteins in Abb. 1.2a wird von der unterschiedlichen Orientierung der Kristallite verursacht, die vom Licht in verschiedenen Winkeln getroffen werden.

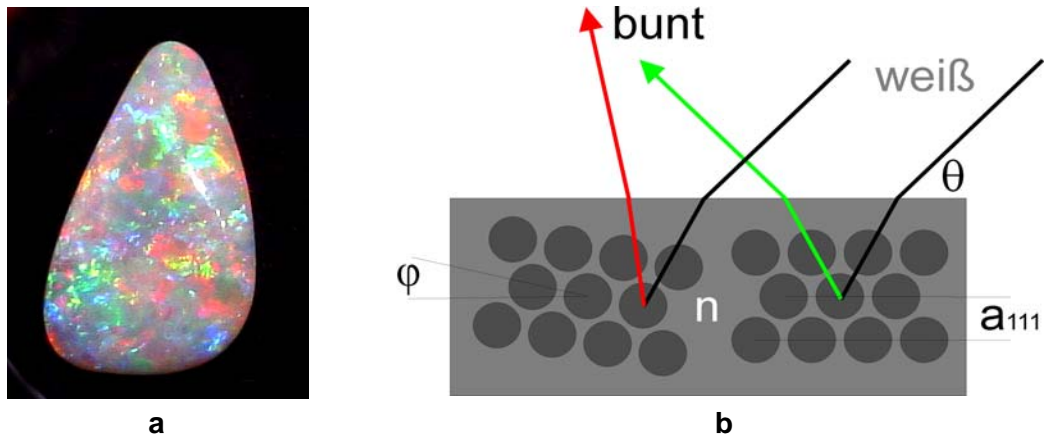


Abb. 1.2. Naturopol: (a) Foto eines Edelsteins,²⁵ (b) farbselektive Lichtreflektion am Partikelgitter

Die Natur produziert solche streubedingten Farben, die im Unterschied zu den *chemischen* Absorptionsfarben *physikalische* Effektfarben genannt werden, mit einer Vielzahl einfacher bis höchst komplexer Strukturen, wobei die Opalstruktur zu den einfacheren zu zählen ist.²⁶⁻²⁹ Voraussetzung für das Farbspiel ist immer eine periodische Modulation des Brechungsindex n auf der Skala der Lichtwellenlängen.

Die Nachstellung solcher reflektierender Strukturen in *Kunstopalen* lohnt sich aus mehreren Gründen: Erstens sorgt die Winkelabhängigkeit der reflektierten Wellenlänge für ein lebendiges Farbspiel, das für Dekorzwecke genutzt werden kann. Die Kunstopale sind zudem ungiftiger und haltbarer als viele konventionelle, farbstoffhaltige Farbschichten, und die Farben sind bei hinreichendem optischem Kontrast kräftiger als die Absorptionsfarben.

Zweitens reflektieren Opale spektral reine Farben. Während bei den Absorptionsfarben ein mehr oder weniger großer Anteil des Weißlichts absorbiert wird, worauf die Komplementärfarbe ins Auge fällt, senden die reflektierenden Farbschichten sehr selektiv eine einzige Farbe des weißen Spektrums aus. Diese Emission kann der der Fluoreszenzfarben verglichen werden, deren Peaks im UV/vis-Spektrum aber in der Regel breiter sind als die der Opale. Die Kunstopale taugen deshalb für verschiedene technische Apparaturen, wo sie als Basis für Emittoren, Sensoren oder Reflektoren dienen können.

Drittens können die Opale so gestaltet werden, dass sie photonische Effekte zeigen. Weil Opale nicht einfache Multischichtsysteme, sondern 3D-Kristalle darstellen, wird das Licht nicht nur an der oberflächenparallelen Ebene des Kristallgitters, der (111)-Ebene, reflektiert, sondern an allen Gitterebenen. Bei hohem optischem Kontrast kann es zur Aufweitung und Überlagerung der Reflektionen kommen und es entstehen photonische Bandlücken: Licht mit Wellenlängen in der Bandlücke kann sich innerhalb des Kristalles in keiner Richtung mehr ausbreiten. Fluoreszenzfarbstoffe, die in die Kugelpartikel eingebaut werden, können deshalb in diesen Wellenlängen nicht mehr senden. Ihre angeregten

Zustände werden stabilisiert. Wird ein so dotierter Opal gezielt mit Bahnen aus Gitterfehlern modifiziert, kann das Licht fast beliebig längs dieser Bahnen geleitet werden, auch um Ecken. Solche Opale gehören zur Klasse der *photonischen Kristalle*, die in der Optoelektronik als Halbleiter für Licht entwickelt werden.

Für den Wellenlängenbereich von 300–1500 nm, der das nahe UV-, das sichtbare und das NIR-Licht umfasst (einschließlich der NIR-Wellenlängen der Telekommunikation), sind Materialien mit Perioden von 100–700 nm von Interesse, speziell für sichtbares Licht der Bereich von 150–300 nm. Zweiphasensysteme mit solchen Submikrometerstrukturen können mit verschiedenen Technologien hergestellt werden. Eindimensionale Strukturen in Form von Schichtstapeln aus Polymeren oder Anorganika werden bereits industriell durch Abscheidungsverfahren (CVD, PVD, Sputtern, Spincoating) erzeugt. Die technische Herstellung zweidimensionaler Strukturen aus Halbleitermaterialien erfolgt vor allem durch moderne Lithografie- und Ätzverfahren.^{30,31} Dreidimensionale Strukturen können mit mikromechanischen Verfahren oder in Polymeren auch mit Verfahren der Lasertechnik wie der holographischen Interferenzlithographie,³² der Zweiphotonenpolymerisation³³ und dem direkten Laserschreiben³⁴ erzeugt werden. Die so herstellbaren Strukturen sind für sichtbares Licht aber bisher noch zu grob. Zur Zeit besteht die technologische Herausforderung darin, *submikroskopische* Strukturgrößen für sichtbares Licht zu realisieren.

Alternative Verfahren nutzen das Selbstorganisationsprinzip der Naturopale, also die Kristallisation von kolloidalen Kugelpartikeln zu *Kunstopalen*. Solche Kunstopale, die problemlos auf die Reflektion von sichtbarem Licht eingestellt werden können, spielen in dieser Arbeit die Hauptrolle.^{35,36}

In Abb. 1.3 wird demonstriert, dass der Chemiker bei der Herstellung solcher Kunstopale Produkte aller Größenordnungen präpariert. Begonnen wird mit Monomeren, die zu Ketten polymerisiert werden. Diese organisieren sich in kolloidalen Kugeln, die dann sozusagen wie Superatome kristallisieren, wobei multikristalline und im Idealfall monokristalline Opalschichten entstehen. Der Übergangsbereich von der Nano- zur Makrowelt liegt in dieser Prozesskette bei den kolloidalen Partikeln. Der kolloidale Bereich kann ungefähr folgendermaßen eingegrenzt werden: Kolloide sind Suspensionen von Partikeln, die groß genug sind, um die Eigenschaften von Phasen aufzuweisen, aber doch so klein, dass sie noch nicht oder kaum der Schwerkraft unterliegen. Partikel mit diesen kolloidalen Eigenschaften liegen gerade in dem Größenbereich von einigen Hundert Nanometern, der auch für Kunstopale gebraucht wird.

Die schnellen und einfachen Verfahren der Selbstorganisation empfehlen sich wegen der vielfältigen Gestaltungsmöglichkeiten. An allen Präparationsschritten, der Partikelsynthese, der kolloidalen Kristallisation und der anschließenden Modifikation der kolloidal-kristallinen Schichten wird aktuell

intensiv gearbeitet. Die Entwicklung geht in Richtung immer komplexerer Strukturen, für die Kolloidpartikel mit entsprechend komplexerer Gestalt und Architektur als Bausteine benötigt werden.³⁷⁻³⁹

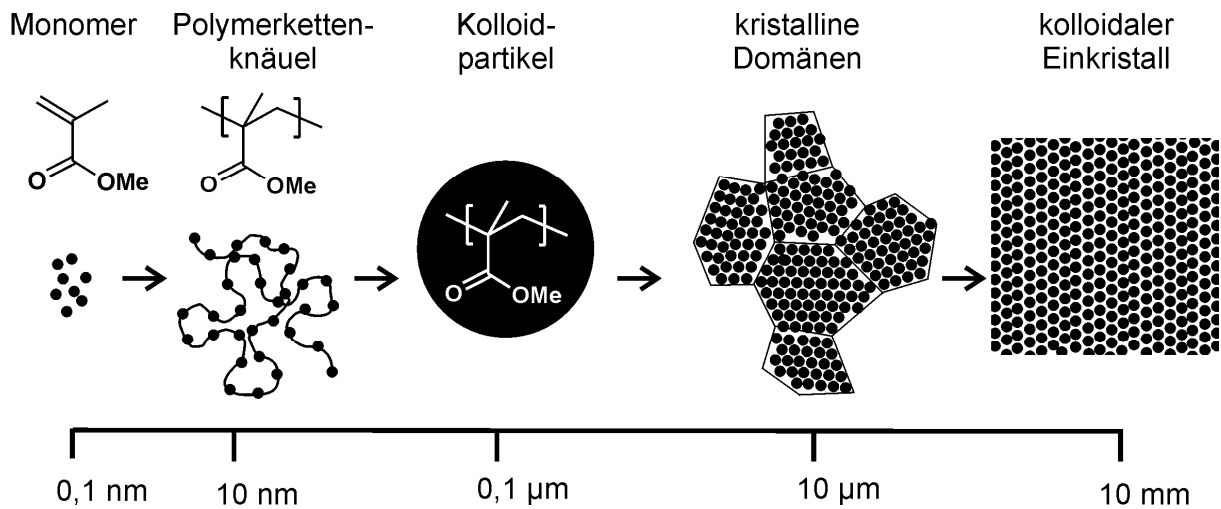


Abb. 1.3. Präparationsschritte zu Kunstopalen und die zugehörigen Größenordnungen der Objekte

1.1 Stand der Technik und Struktur der Arbeit

Bisher gibt es trotz des enormen Forschungsaufwands noch keine völlig zufriedenstellenden Kunstopale, die mit industrietauglichen Verfahren produziert werden könnten. Diese Arbeit soll zu der aktuellen Entwicklung beitragen. Im folgenden wird der Stand der Technik referiert, wobei auch die Struktur dieser Arbeit spezifiziert wird.

1.1.1 Kolloidpartikel

Kolloidpartikel können auf Polymerbasis durch Emulsionspolymerisation in Wasser⁴⁰ und auf Silikabasis mit ähnlichen Dispersionsverfahren in Alkoholen⁴¹ hergestellt werden. Die Verfahren sind im Prinzip seit langem bekannt. Sie werden in Kap. 3.1 erläutert. In beiden Fällen entstehen in bewährten Prozessen kugelförmige Partikel mit geringfügiger Größenverteilung. Entwicklungsbedarf besteht dennoch, weil die kolloidale Kristallisation zu Opalfilmen extreme Anforderungen an die Güte der Partikel stellt, die im wahren Sinne des Wortes wohldefinierte Superatome darstellen müssen.

Für die angestrebten Opalfilme ist notwendig, dass die Kugelpartikel noch mit einer Polymerschale umhüllt werden. Die Synthesetechniken für solche Kernschale-Partikel (core-shell, CS) sind noch nicht ganz ausgearbeitet und werden in dieser Arbeit weiterentwickelt. Das Strukturprinzip ist in Abb. 1.4 dargestellt. Ein harter, undeformierbarer, vernetzter Kern (C) aus einem Polymeren oder Silika trägt eine lineare, auf ihn aufgefropfte Schale (S). Die außerordentlich wichtige Pfropfverbindung zwischen beiden wird oft erst durch eine Zwischenschicht (I) ermöglicht. Für Polymerkerne wurde die Chemie der Pfropfanbindung in früheren Arbeiten im Deutschen Kunststoff-Institut (DKI) schon erarbeitet.^{42, 43} Für Silikakerne mit ihren ganz anders gearteten Oberflächen wurde sie in dieser Arbeit neu entwickelt (Kap. 4).

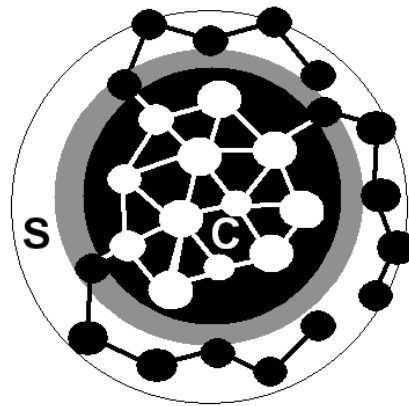
Um Partikel mit und ohne Zwischenschicht voneinander zu unterscheiden, werden die ersteren als CS- und die letzteren als C₁S-Partikel bezeichnet (core-interlayer-shell).

Abb. 1.4. C₁S-Partikel:

Kern schwarz,

Zwischenschicht grau,

Schale weiß



1.1.2 Kolloidale Kristallisation: Hybridopale und polymere Inversopale

Die Kristallisation kolloidaler, submikroskopischer Kugelpartikel ist immer noch schwierig und zumindest in großflächigen, praxistauglichen Filmen bisher noch nicht perfekt gelungen. Das Problem liegt bei Größe der Partikel: Zwar können sich prinzipiell alle Kugelkörper in Kristallgittern anordnen, Atome ebenso wie Fußbälle. Mit zunehmender Größe wird aber der Gewinn an Kristallisationswärme geringer, während gleichzeitig die Beweglichkeit der Kugeln abnimmt. Deshalb wird die Kristallisation thermodynamisch und kinetisch ungünstiger. Bei den submikroskopischen Kolloidpartikeln ist die Tendenz zur spontanen Kristallisation schon äußerst schwach. Durch Ausnutzung von Entropie- und Schereffekten kann man dennoch zur kristallinen Ordnung der Opale gelangen. In Kap. 3.2 werden die einschlägigen Strategien beschrieben.

In Abb. 1.5-1.7 wird mit einfachen Schemata angedeutet, welche Objekte schon hergestellt wurden, um daraus die Zielrichtung dieser Arbeit abzuleiten. Diese flächigen Objekte werden in zwei Klassen eingeteilt: Opale mit einer kohärenten Matrix gelten als *Opalfilme*, solche ohne eine derartige Matrix als *Opalschichten*. Die Schichten und Filme werden verschieden hergestellt und unterscheiden sich in ihrer Konsistenz und mechanischen Festigkeit grundlegend. Opalschichten sind porös und deshalb spröde, Opalfilme sind fester, vor allem dann, wenn sie mit einer polymeren Matrix ausgestattet sind.

Die Opalschichten werden fast immer durch Trocknen von Latizes hergestellt. Der Vorgang ist mit der seit Jahrzehnten untersuchten Filmbildung von Elastomerlatizes verwandt.^{44,45} Die Produkte sind aber sehr verschieden. Wie in Abb. 1.5a gezeigt, deformieren sich weiche Elastomerpartikel im Film zu Polygonen, wodurch ein kompakter Film entsteht. Erst kürzlich wurde mit Streumessungen bewiesen, dass diese transparenten Elastomerfilme kristallin geordnet sind und deshalb genaugenommen Opalfilme darstellen, was mangels Kontrast optisch aber nicht auffällt.^{46,47}

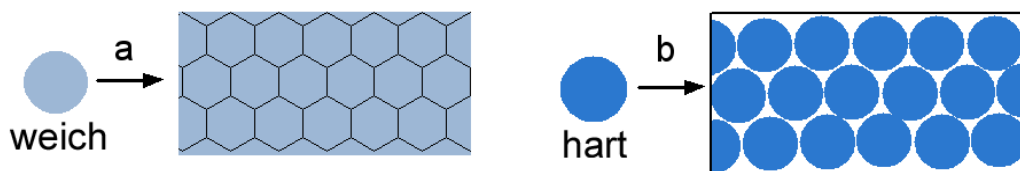
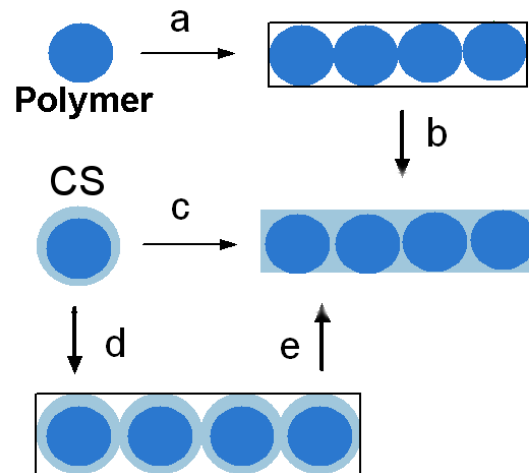


Abb. 1.5. Produkte der Dispersionstrocknung: (a) kohärenter Film aus weichen Elastomerpartikeln, (b) Opalschicht aus harten Partikeln

Beim Trocknen von Latizes harter Kugeln entstehen dagegen keine Opalfilme, sondern fragile Opalschichten, weil sich die Kugeln nicht deformieren und nur punktwise berühren (Abb. 1.5b).^{48,49} Diese Schichten zeigen Opalfarben, weil die Kugeln von Luft umgeben sind, so dass ein optischer Kontrast Δn entsteht. Die Kristallgüte in solchen Trocknungsschichten ist oft hervorragend, weshalb sie für Studien der Wechselwirkungen von kolloidalen Kristallen mit Licht, deren Prinzipien in Kap. 2 behandelt werden, sehr gut geeignet sind.

Allerdings entstehen diese Schichten beim Trocknen nur mikrometerdünn und in kleinen Flächen, fixiert auf Substraten, und sind wegen Schrumpfeffekten von vielen Rissen durchzogen. Um diese pulverähnlichen Opalschichten (Abb. 1.6a) mit einer Matrix zu versehen, werden sie oft mit Monomeren infiltriert, die nach ihrer Polymerisation für kompakte Opalfilme mit einer Polymermatrix sorgen (Abb. 1.6b).^{50,51} Ähnlich kann mit CS-Partikeln verfahren werden (Abb. 1.6d). Allerdings ist bei diesen kein Matrixpolymer nötig. Die Matrix kann vielmehr durch das Verschmelzen der Polymerschalen erzeugt werden (Abb. 1.6e).⁵²⁻⁵⁵

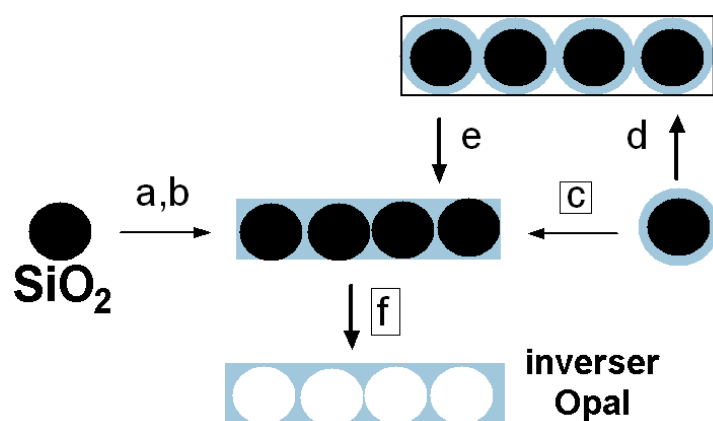
Abb. 1.6. Wege zu Opalfilmen aus harten Polymerpartikeln (dunkel) und aus Kern-Mantel-Polymerpartikeln mit einem aufschmelzbaren Schalepolymeren (hell).



Alternativ können CS-Partikel auch in einem einzigen Schritt in der Schmelze zu kompakten Opalschichten verarbeitet werden (Abb. 1.6c). Diese Technik wurde in den vergangenen Jahren im DKI entwickelt.⁵⁶⁻⁵⁸ CS-Opalfilme, die nach Abb.1.6c oder Abb.1.6e erzeugt werden, sind besonders stabil, wenn die Kerne chemisch, wie in Abb. 1.4 angedeutet, mit der Matrix verknüpft sind.

Die gleichen Verfahren können prinzipiell auch auf Silika- und Silika-Polymer-Hybridpartikel angewandt werden. Die Schritte in Abb. 1.6 und Abb. 1.7a-e entsprechen einander. Die Hybridopale aus Silika-Polymer-CS-Partikeln unterscheiden sich von den Polymer-Polymer-CS-Opalen aber dadurch, dass SiO_2 durch Ätzen mit Flusssäure entfernt werden kann. Die Kugelpartikel verwandeln sich dabei in Poren, so dass *inverse Opalfilme* entstehen (Abb. 1.7f).

Abb. 1.7. Wege zu Opalfilmen mit SiO_2 -Partikeln (schwarz) und SiO_2 -Polymer-Kernschalepartikeln (schwarz-blau);
(c) und (f): Fokus dieser Arbeit (Kap. 4 und Kap. 5).



Die Inversopale bestehen nur noch aus der Polymermatrix und kristallin angeordneten Poren. Sie zeichnen sich wegen ihrer Polymermatrix trotz dieser Porosität durch gute Festigkeit aus.

In dieser Arbeit liegt der Schwerpunkt auf dem in Abb. 1.7c skizzierten Prozess der Filmbildung, der in der Schmelze stattfindet, und der nachfolgenden Invertierung der Filme (Abb. 1.7f). Mit dem vom DKI und von Merck patentierten⁵⁶⁻⁵⁸ Schmelzeverfahren können dünne oder dicke, klein- oder großflächige, freie oder substratgebundene Filme erzeugt werden. Als Beispiel wird der Film in Abb. 1.8a gezeigt, der sich im Foto zwar zwischen Polycarbonatplatten befindet, aber freitragend ist. Mit den anderen, in Abb. 1.5-1.7 angedeuteten Verfahren der Opalbildung aus Dispersionen können dagegen nur sehr dünne, substratgebundene Schichten wie in Abb. 1.8b erzeugt werden.

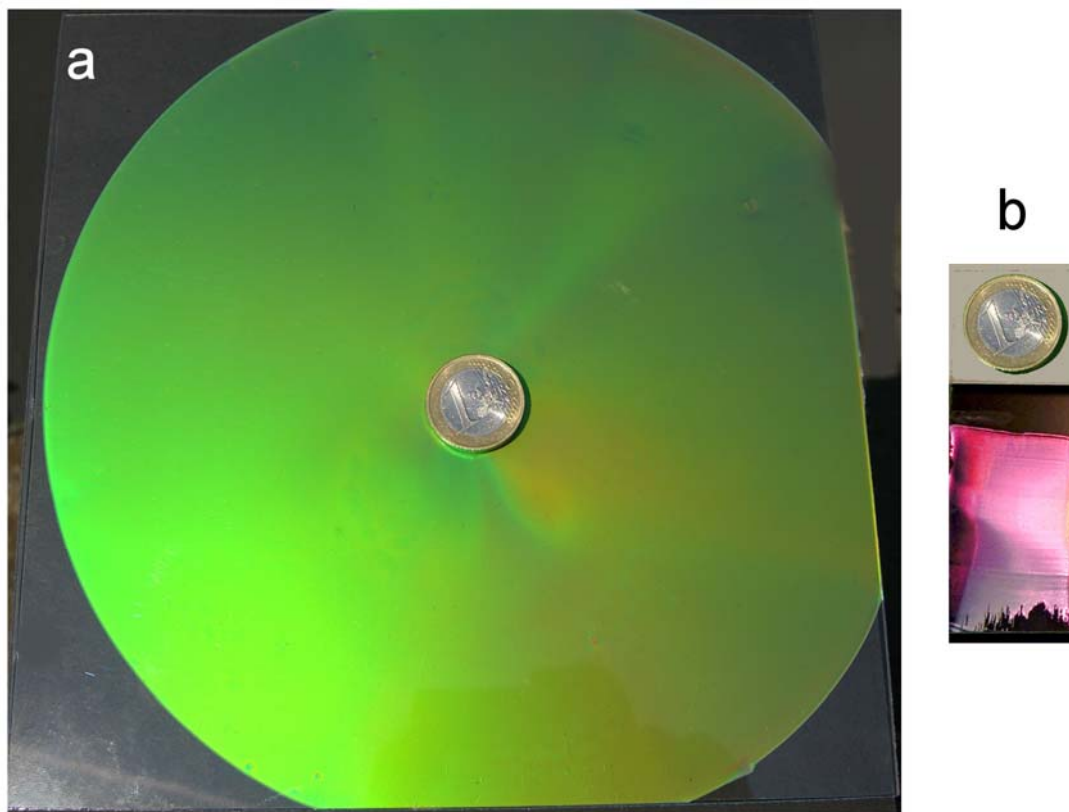


Abb. 1.8. Opalpräparate: (a) Opalfilm, hergestellt durch Schmelzescherung; (b) Opalschicht, hergestellt durch Dispersionstrocknung.

Die Opalfilme sind in der Regel größer, dicker, homogener und farbstärker als die Opalschichten. Auch Quadratmeter davon können produziert werden. In diesen Unterschieden liegt die Innovation des neuartigen Schmelzeverfahrens für Opalfilme. Die anderen Spezialisten auf dem Gebiet der Opalforschung arbeiten bisher noch ausschließlich mit Opalschichten aus der Dispersionstrocknung.

In Abb. 1.9 sind die Prinzipien der Selbstorganisation bei den beiden Produktionsmethoden skizziert, die dann in Kap. 3.2 ausführlich diskutiert werden. Im Endstadium des Trocknens von Dispersionen (Abb. 1.9a) formen sich kristalline Partikelschichten, wobei die Ordnung von den Kapillarkräften der Reste des abdunstenden Wassers erzwungen wird. Beim Fließen von CS-Partikelschmelzen unter

Druck (Abb. 1.9b) ordnen sich die Partikel Schicht auf Schicht längs der Platten der Presse, die als Templat dienen, wobei die ordnende Wirkung vom Schergradienten in der Schmelze ausgeht. Der Prozess ist schnell und serientauglich, erfordert allerdings CS-Partikel mit einer gepfropften, schmelzbaren Schale.

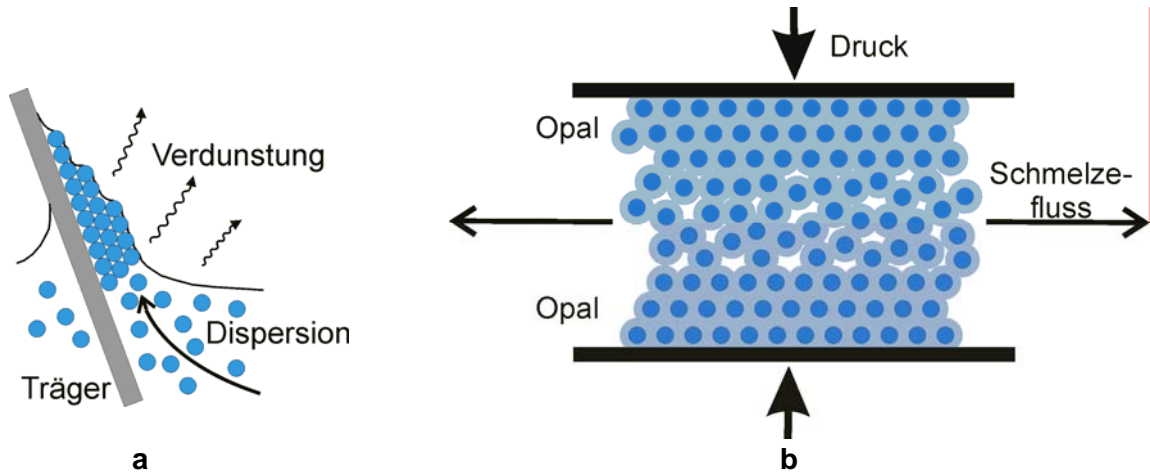


Abb. 1.9. Selbstorganisation (a) in einer trocknenden Dispersion;⁵⁹ (b) in einer gescherten Schmelze aus Kernschalepartikeln.

Beide Methoden haben Nachteile: Die Opalschichten werden beim Trocknen in sich zerrissen und sind auf kleine Abmessungen ($< 10 \text{ cm}^2$) beschränkt. Die Opalfilme können nur mit Aufwand sehr dünn hergestellt werden ($< 50 \mu\text{m}$) und enthalten stets eine ungeordnete Mittelschicht, die von der erstarrten Restschmelze herrührt.

Wegen der Beschränkung auf kleine Dimensionen hat sich die Forschung an Opalschichten auf Bauelemente der Photonik und Optoelektronik fokussiert. Gearbeitet wird an der Integration von Opalschichten in Strukturen auf Silikonwafern (Abb. 1.10), dem Design von Defektstrukturen in Opalschichten und dem Zusammenschalten verschiedener optoelektronischer Bauelemente.⁶¹⁻⁷³

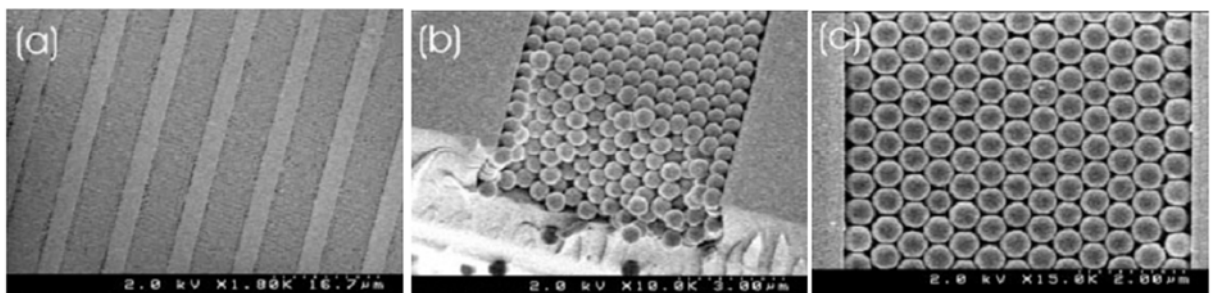


Abb. 1.10. Opalschichten, integriert in lithografisch erzeugte Leiterbahnen in einem Siliziumwafer, (a-c) verschiedene Vergrößerungen.⁶⁰

Auch die noch jungen Opalfilme eignen sich als Elemente in der Optoelektronik, darüber hinaus aber auch für großflächige Einsätze, zum Beispiel als Dekorschichten, farbselektive Sensorschichten, reflektierende Deckschichten auf Glasscheiben, insbesondere auf Solarzellen oder, wenn sie elastomer sind, als Deformationssensoren.

Die Schmelzetechnik wurde in dieser Arbeit auf Hybridfilme übertragen. Diese Silika-Polymer-Filme unterscheiden sich von Polymer-Polymer-Filmen wie in Abb. 1.9a in zweierlei Hinsicht. Die Filme werden erstens durch die Silikakerne härter und können zweitens durch Ausätzen des Silika in inverse Opale verwandelt werden (Abb. 1.7f). Dazu wurden Ätzverfahren entwickelt und optimiert. Von den inversen Polymeropalen waren wegen des besonders großen optischen Kontrasts von $\Delta n \cong 0,5$ zwischen den Poren ($n = 1$) und der Polymermatrix ($n \cong 1,5$) brillantere Farben zu erwarten als von den Opalfilmen mit ihren Kontrasten um $\Delta n \cong 0,1$. Zusätzlich bestand bei den Inversopalen die Möglichkeit, den Kontrast durch Infiltrieren der Poren zu variieren. Diese Arbeiten sind in Kap. 5 beschrieben.

1.1.3 Anorganische Inversopale

Zu den im vorigen Abschnitt betonten Vorteilen von Opalfilmen (Abb. 1.8a), die auf dem Verfahren der Schmelzescherung nach Abb. 1.9b beruhen, gehören die schnelle Produktion und die mechanische Stabilität und Großflächigkeit der Filme. Diese Vorzüge, die auch für die polymeren Inversopalfilme gelten, wiegen immer dann schwer, wenn Effektfarbstoffe das Ziel sind. Daher liegt der Schwerpunkt dieser Arbeit auf den polymeren Inversopalen nach Abb. 1.7c,f. Aber auch für die kleinen und dünnen Inversopalschichten (Abb. 1.8b), die bei den Trocknungsmethoden nach Abb. 1.9a anfallen, gibt es Anwendungsfelder. Für Bauelemente der Photonik und Photoelektronik sind ihre Dimensionen meistens ausreichend. Deshalb wurde auch diese Linie in dieser Arbeit verfolgt, und zwar zur Herstellung von anorganischen inversen Opalen mit einem hohen Brechungsindexkontrast, der mit Polymeren nicht erreichbar ist.

Anorganische Inversopale sind schon von vielen Forschergruppen intensiv studiert worden. Die Präparationssequenz ist in Abb. 1.11a angedeutet. Opalschichten aus Polymerpartikeln werden mit dem Precursor eines anorganischen Oxids, oft des Silika oder des hochbrechenden Titandioxids, infiltriert. Dann wird bei hohen Temperaturen getempert, wobei das Polymer ausgebrannt und zugleich durch Kalzinieren eine Oxidmatrix erzeugt wird. In Abb. 1.11b wird ein Inversopal mit einem Silikaskellett gezeigt.

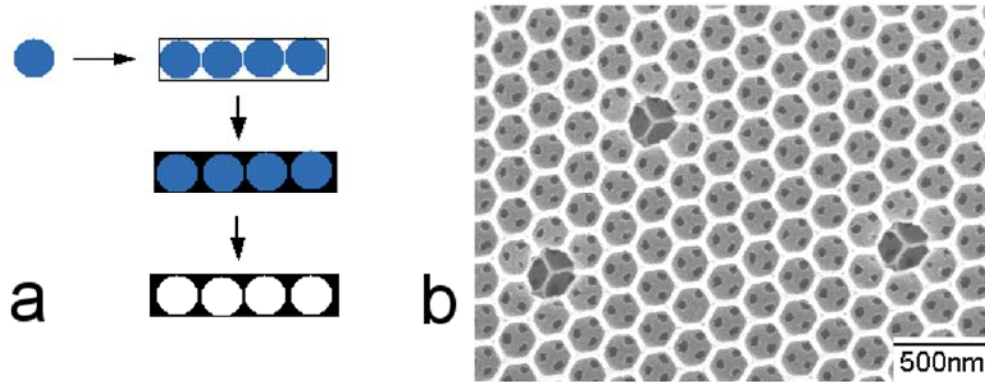


Abb. 1.11. Anorganische Inversopale: (a) Templatverfahren; (b) SiO_2 -Inversopal mit einem Gitter aus Poren und einem SiO_2 -Skelett.

Diese Inversopale sind leider sehr fragil. Die anorganische Matrix stabilisiert sie nicht annähernd so gut wie eine polymere Matrix. Allerdings haben anorganische Inversopale, wenn sie mit einer hochbrechenden Matrix ausgestattet werden, den Vorteil eines ungewöhnlich hohen optischen Kontrasts, der mit Polymeren nicht erreicht wird. Ein Inversopal wie in Abb. 1.11b erreicht einen Kontrast von $\Delta n \cong 1,5$, wenn er mit einem Titandioxidskelett ($n \cong 2,5$) ausgerüstet wird. Erst bei einem so hohen Kontrast werden nach Voraussage der Theorie die photonischen Effekte wirksam.

Da solche Inversopale aber schon Stand der Technik sind, wurde die spezielle Sequenz in Abb. 1.12 erforscht (Kap. 6.2). Wenn eine Schicht aus SiO_2 -Polymer-CS-Partikeln mit einem Precursor des TiO_2 infiltriert wird (Abb. 1.12b), kann beim nachfolgenden Kalzinieren das Polymer ausgebrannt und TiO_2 gebildet werden. So kann ein spezieller TiO_2 -Inversopal entstehen, der in jeder Pore noch eine kleinere und deshalb mobile SiO_2 -Kugel enthält (Abb. 1.12c).

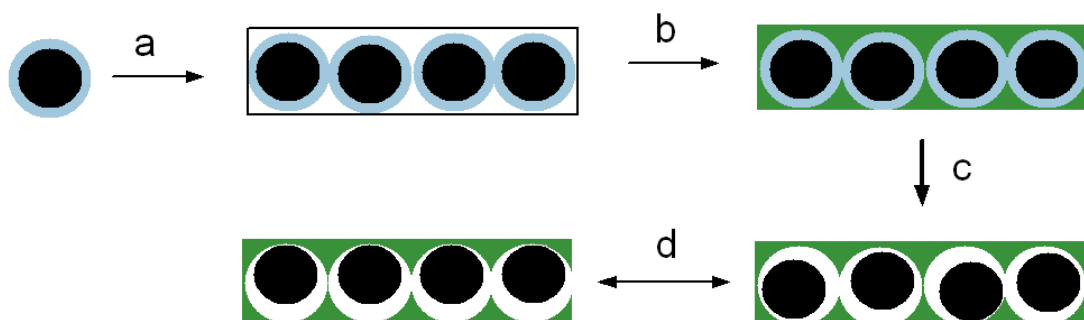


Abb. 1.12. Templatverfahren für Doppelopale; Silikakern schwarz, Polymerschale blau und Titandioxidmatrix grün

Formal kann diese Struktur als TiO_2 -Inversopal gedeutet werden, in den ein Opal aus SiO_2 -Kugeln eingesetzt ist. Deshalb wird diese Struktur in dieser Arbeit als TiO_2 - SiO_2 -Doppelopal bezeichnet. Das

optische Verhalten dieser dreiphasigen Inversopale wird dann besonders interessant, wenn man die Lage der inneren-Kugeln durch externen Stimulus verändern kann (Abb. 1.12d). So können die Reflektionen schaltbar gestaltet werden. Mögliche photonische Effekte werden in Kap. 7 beschrieben.

1.2 Ziele

Die Problemstellung und Zielsetzung dieser Arbeit sind in den vorigen Abschnitten schon angeklungen. Im Folgenden werden die Ziele kurz zusammengefasst.

Ein Ziel war die Herstellung von polymeren Inversopalen mit brillanten Farben nach Abb. 1.7c,f aus Silika-Polymer-Kernschalepartikeln, ein weiteres die Herstellung von potentiell schaltbaren anorganischen Doppelopalen aus ähnlichen Partikeln und einem anorganischen Skelett (Abb. 1.12). Das dritte und wichtigste Ziel dieser Arbeit bestand in der Entwicklung der für diese Opalpräparate nötigen Synthese- und Präparationsschritte möglichst bis zur Praxisreife. Das bisher noch nie systematisch untersuchte Syntheseverfahren für Silika-Polymer-Kernschalepartikel sollte in allem Detail erforscht werden, um die zugrundeliegenden Mechanismen zu erhellen, die bisher in der Literatur, teilweise widersprüchlich, auf zuweilen unzulänglicher Datenbasis nur skizziert wurden.

Dabei musste dem hohen Anspruch genügt werden, dass möglichst perfekte, kolloidal kristallisationsfähige Superatome entstehen. Die Partikel mussten dafür bei der Synthese einheitlich nukleieren und dann in extremer Genauigkeit monodispers wachsen, sowohl in der Stufe der Kerne als auch in der Stufe der Schalen. Sie durften nicht von kleineren Partikeln aus Sekundärkeimen oder von Aggregaten verunreinigt sein, die durch umständliche Fraktionierung abgetrennt werden müssten, um die Kristallisationsfähigkeit nicht zu gefährden. Trotz dieser einschränkenden Randbedingungen sollten die Synthesen dennoch flexibel und dabei gezielt steuerbar ausgelegt werden. Die Partikelgröße sollte in dem weiten Bereich von 50–500 nm einstellbar sein und damit den für sichtbares Licht passenden Bereich von 150–300 nm umschließen. Auch die Partikelarchitektur sollte sehr frei gestaltbar sein: Gegebenenfalls sollten mehrere Polymerschalen, vernetzt oder unvernetzt, hart oder weich, dünner oder dicker sowie gefropft oder ungefropft präpariert werden können.

Weitere Anforderungen mit Blick auf die industrielle Produktion wurden im Auge behalten: Die Synthesen sollten einfach gehalten werden, die Dispersionen sollten industrieübliche Feststoffgehalte aufweisen, Additive sollten in geringstmöglicher Menge zugesetzt werden und die Rohstoffe sollten möglichst kommerziell erhältlich sein.

Beachtenswert ist, dass die Einsatzfelder für solche Hybridpartikel über die angestrebten Effektfarben hinaus gehen, weil Silika sich durch Härte und Medienresistenz auszeichnet. Deshalb können mit

Silikapartikeln, die durch Polymerschalen modifiziert und so mit anderen Polymeren verträglich gemacht werden, auch gehärtete, kratzfeste, ultrahydrophobe, schmutzabweisende oder mikroporöse Schichten und Lacke konzipiert werden. Außerdem ist zu erwarten, dass die Hybridpartikelsynthese auch auf Silikapartikel angewendet werden kann, die mit anderen Anorganika durchsetzt sind. Da Strategien zur Beschichtung verschiedenster anorganischer Partikel mit SiO_2 literaturbekannt sind, sind Hybridpartikel mit besonderen Eigenschaften wie Magnetismus, Fluoreszenz oder Plasmoneneffekten sowie Partikel mit nichtsphärischer Form denkbar.⁷⁴⁻⁷⁷

2 Opale und Wellen

Im Folgenden wird erst die Gitterordnung in Opalen charakterisiert. Anschließend werden die optischen Effekte anhand der grundlegenden Theorien diskutiert. Danach werden photonische und phononische Effekte in kontrastreichen Filmen angesprochen.

2.1 Opalgitter

CS-Partikel bestehen aus zwei, C_1S -Partikel (Abb. 1.4) aus drei Mikrophasen. Aus deren Volumenanteilen ϕ_i und dem Gesamtdurchmesser D ergeben sich die Durchmesser des Kerns ohne (C) und mit der Zwischenschicht (CI):

$$D_C = D\sqrt[3]{\phi_C} \quad D_{CI} = D\sqrt[3]{\phi_C + \phi_I} \quad 2.1$$

Die Partikel bauen in den Opalen ein kubisch-flächenzentriertes Gitter (fcc: face-centered cubic) auf, das in Abb. 2.1a dargestellt ist.

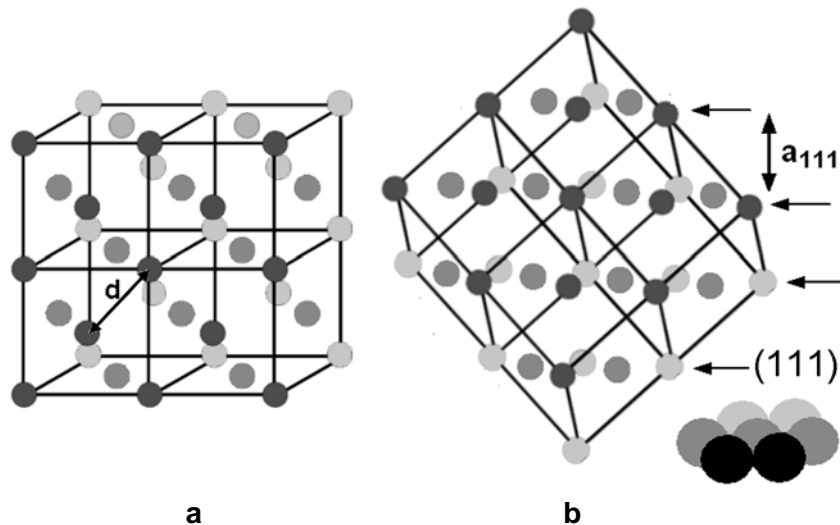
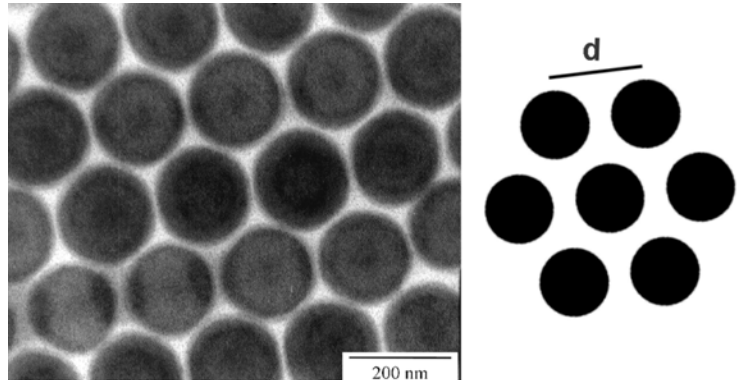


Abb. 2.1. Kristallgitter der Opalschichten und -filme: (a) übliche Darstellung; (b) Lage des Gitters in horizontalen Kunststopalen.

Wichtige kristallographische Ebenen sind die drei Ebenen der (200)-Familie parallel zu den Koordinatenflächen, die sechs Ebenen der (220)-Familie in den Flächendiagonalen sowie die vier der (111)-Familie senkrecht zu den Raumdiagonalen. Das Gitter ist in einem horizontal liegenden Film aufge-

stellt wie in Abb. 2.1b, mit einer der (111)-Ebenen parallel zur Filmoberfläche. In dieser Ebene bilden alle Kugeln dicht an dicht im Abstand d regelmäßige Sechsecke (Abb. 2.2).

Abb. 2.2. Schicht der (111)-Ebene in einem Opalfilm; TEM-Aufnahme eines Ultradünnschnitts⁴³



Der prinzipielle Unterschied zwischen Opalschichten und Opalfilmen ist in Abb. 2.3 dargestellt.

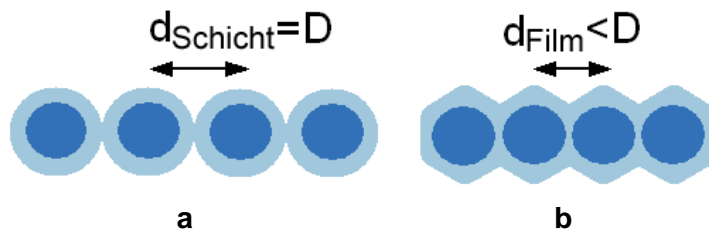


Abb. 2.3. Kernabstände in (a) Opalschichten und (b) Opalfilmen

In den Schichten berühren sich harte Kugeln (CS- oder C_1S -Kugeln, im Folgenden ist der Unterschied unwichtig), so dass der Kernabstand d dem Gesamtdurchmesser D der Partikel entspricht. In den Filmen sind die Schalen aber zu einer kontinuierlichen Matrix deformiert, weshalb sich der Kernabstand reduziert:

$$d_{Schicht} = D \quad d_{Film} = D \sqrt[3]{\frac{\pi}{3\sqrt{2}}} \approx 0,9D \quad 2.2$$

In Abb. 2.1b ist die Periode a_{111} , also der Abstand zwischen den Lagen der (111)-Ebenen, eingezeichnet, der gegeben ist durch

$$a_{111} = d \sqrt{\frac{2}{3}} \quad 2.3$$

Die anderen (hkl)-Ebenen liegen im Film in Winkeln φ_{hkl} und sind durch Perioden a_{hkl} ausgezeichnet, die sich berechnen aus:

$$\cos \varphi_{hkl} = \frac{h+k+l}{\sqrt{3(h^2+k^2+l^2)}} \quad a_{hkl} = d \sqrt{\frac{2}{h^2+k^2+l^2}} \quad 2.4$$

2.2 Lichtstreuung

Licht wird an der Oberfläche von allen dielektrischen Filmen reflektiert und gebrochen und im Inneren der meisten Filme mehr oder weniger diffus gestreut. Bei Opalschichten und -filmen, in denen sich der Brechungsindex auf der Skala der halben Lichtwellenlängen periodisch ändert, kommt noch ein Effekt hinzu, der sogar dominiert: das Licht wird an den Gitterebenen gerichtet gebeugt.

Für die Lichtbrechung und -reflektion sowie die Beugung am Gitter existieren einfache Theorien von Snellius, Fresnel und Bragg, deren Anwendbarkeit auf kolloidale Kristalle mit mäßigem Brechungsindexkontrast ($n < 0,5$) bereits in frühen Arbeiten experimentell bewiesen wurde.⁷⁸⁻⁸¹ Für die wichtigsten Ebenen des Opalgitters sind die Lichtwege in Abb. 2.4 eingezeichnet. Sie werden im Folgenden diskutiert, wobei auch die Symbole in Abb. 2.4 erklärt werden.

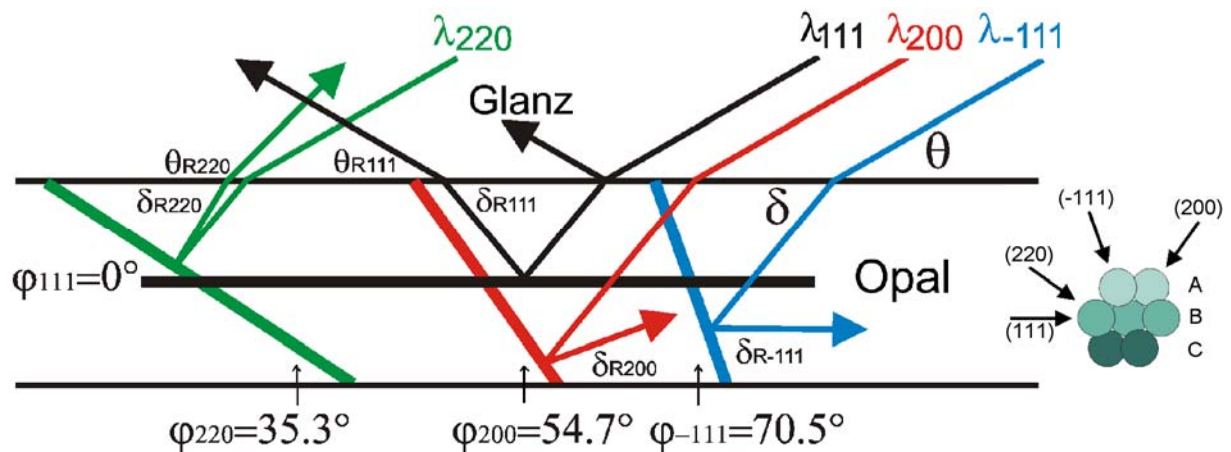


Abb. 2.4. Lichtwege im Opalgitter für den Einfallswinkel $\theta = 30^\circ$ nach Bragg, Snellius und Fresnel; Ebene (111) schwarz, (220) grün, (200) rot und (-111) blau.

(Kommentar: In den Theorien von Snellius und Fresnel werden die Winkel des Lichts vom Lot her gemessen, in der Theorie von Bragg aber von der Filmfläche her. In dieser Arbeit werden die Winkel nach Bragg angegeben.)

2.2.1 Snellius-Gesetz

An den Oberflächen transparenter Filme wird das Licht immer gebrochen. Der Winkel δ , unter dem ein Lichtstrahl sich im Innern eines Opalfilms bewegt, ergibt sich nach dem Brechungsgesetz von Snellius aus dem äußeren Einfallswinkel θ und dem mittleren Brechungsindex n . Für die Berechnung des mittleren Brechungsindex der Opale hat sich eine einfache volumenadditive Näherung (ϕ_i) aus den Brechungsindizes n_i aller Phasen i bewährt:^{80, 82-84}

$$\cos \delta = \frac{\cos \theta}{n} \qquad n = \sum \phi_i n_i \qquad 2.5$$

2.2.2 Bragg-Gesetz

Licht, dessen Wellenlänge dem Gesetz von Bragg

$$\lambda_{hkl} = 2na_{hkl} \sin(\varphi_{hkl} + \delta) \qquad 2.6$$

entspricht, wird in Opalen an den (hkl)-Ebenen gebeugt und dabei auf die in Abb. 2.4 eingezeichneten Winkel δ_{Rhkl} umgelenkt:

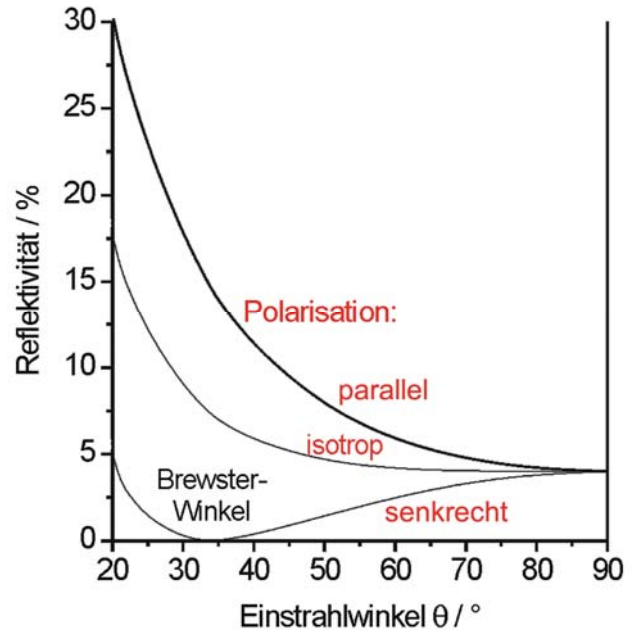
$$\delta_R = 180^\circ - \delta - 2\varphi_{hkl} \qquad 2.7$$

Beim Verlassen des Opals wird das von den Ebenen (111) und (220) gebeugte Licht nochmals nach Snellius gebrochen und letztendlich in die Richtung θ_{R111} und θ_{R220} reflektiert. Licht von den Ebenen (200) und (-111) bleibt dagegen wegen Totalreflektion im Film gefangen.

2.2.3 Fresnel-Gesetze

Licht wird an Filmoberflächen nicht nur gebrochen, sondern zum Teil auch reflektiert. Die Stärke der Oberflächenreflektion, die Glanz genannt wird, hängt vom Einstrahlwinkel θ , vom optischen Kontrast Δn zwischen der Luft und dem Film und zudem von der Polarisation des Lichts ab. Die Kurven der Reflektivität in Abb. 2.5 wurden mit den einschlägigen Gesetzen von Fresnel berechnet.⁸⁵

Abb. 2.5.
Glanz bei parallel oder senkrecht zur
Probenoberfläche polarisiertem und
unpolarisiertem Licht als Funktion des
Einstrahlwinkels θ an einem Film mit
dem Brechungsindex $n = 1,5$
(Brewster-Winkel bei $33,7^\circ$).



Der Glanz ist nur bei kleinen Winkeln θ wirklich stark und verschwindet bei parallel polarisiertem Licht im Brewster-Winkel sogar ganz. Dennoch wirkt er sich oft störend aus. Aus dem Alltag ist bekannt, dass glatte Flächen besonders in der hellen Sonne unangenehm spiegeln können.

2.2.4 UV/vis-Spektroskopie in Reflektion

Die sichtbare Reflektion und damit die Farbe von Kunstopalen geht meistens von den (111)-Ebenen aus. Die Reflektion der (220)-Ebenen ist nur sichtbar bei kleinen Winkeln θ (Abb. 2.4), und auch dort wegen der besonders kleinen Periode a_{220} (Gl. 2.4) nur dann, wenn die Partikel so groß sind, dass die (111)-Reflektion des Gitters schon im NIR-Bereich liegt.

Da die (111)-Ebenen oberflächenparallel angeordnet sind, werden UV/vis-Reflektionsspektren in der Regel wie in Abb. 2.6a mit dem Detektor in der Position $\theta_R = 180 - \theta$, dem *Glanzwinkel*, gemessen. Zur Ausblendung des Glanzes wird oft direkt neben θ_R gemessen. Auch aus analytischen Gründen wird die Reflektion zuweilen bei benachbarten Winkeln gemessen, weil die (111)-Ebenen realer Proben Licht nicht nur genau in die Richtung des Winkels θ_R , sondern in einen begrenzten Reflektionssektor aussenden, dessen Breite mit der Kristallgüte abnimmt. Aus Gl. 2.5 und Gl. 2.6 ergibt sich für die reflektierte Farbe:

$$\lambda_{111} = 2na_{111} \sin \delta = 2a_{111} \sqrt{n^2 - \cos^2 \theta} \quad 2.8$$

In Abb. 2.6b wird die Spektrenserie eines Opalfilms, gemessen bei θ_R , gezeigt. Die Ordinate der Spektren zeigt die Reflektivität R , definiert als:

$$R(\lambda) = \frac{I_{Probe}(\lambda)}{I_{Lampe}(\lambda)} \quad 2.9$$

In einigen Spektren dieser Arbeit wurde diese Reflektivität nach Eichung absolut gemessen. Sie wird dann in den Spektren in Prozent (%) angegeben. Andere Spektren, wie Abb. 2.6b, wurden ohne Eichung aufgenommen. In diesen wird die Reflektivität in willkürlichen Einheiten angegeben.

Der Peak λ_{111} verschiebt sich in Abb. 2.6b in der von Gl.2.8 vorgeschriebenen Weise bei flacheren Winkeln θ ins Kurzwelligere. Bei $\lambda_{111}/2$ erscheint zusätzlich der erste Oberton.

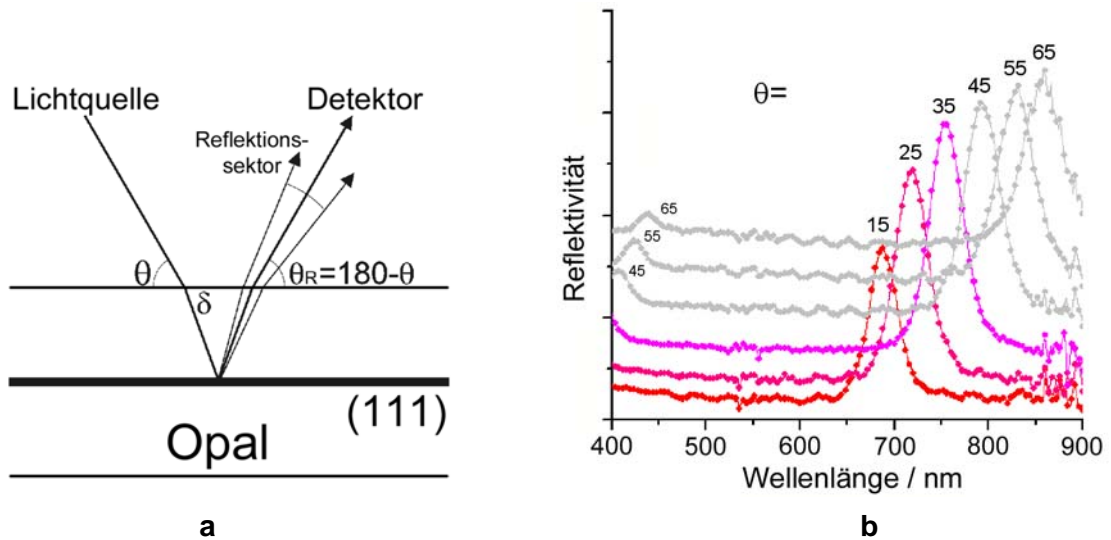


Abb. 2.6. UV/vis-Spektroskopie in Reflektion an einem Opalfilm: (a) Messanordnung mit Glanzwinkel θ_R und Reflektionssektor, (b) winkelabhängige Kurven (senkrecht gestaffelt).⁵⁸

Mit den bei unterschiedlichen Winkeln erhaltenen Peakwellenlängen $\lambda_{111\theta}$ kann der mittlere Brechungsindex n aus Gl. 2.8 eliminiert werden:

$$\lambda_{111\theta=90^\circ}^2 - \lambda_{111\theta}^2 = 4a_{111}^2 \cos^2 \theta \quad 2.10$$

So kann die Periode a_{111} des Opalgitters direkt aus den Wellenlängen $\lambda_{111\theta}$ ermittelt werden.

Außer der Farbe des reflektierten Lichts ($\lambda_{111\theta}$) interessiert auch seine Eindringtiefe in den Opal. In Abb. 2.7a ist der Reflektionsvorgang an den (111)-Ebenen für einen Opalfilm im Detail dargestellt.

An jeder (111)-Lage wird ein Inkrement des Lichts mit λ_{1110} reflektiert. Daraus ergibt sich in idealen Opalen eine exponentielle Intensitätsabnahme des Lichts mit der Zahl i der Lagen nach dem Lambert-schen Gesetz

$$\frac{I_i}{I_0} = e^{-\alpha(\Delta n)i} \quad 2.11$$

mit einem Koeffizienten α , der vom optischen Kontrast Δn abhängt.⁸⁶

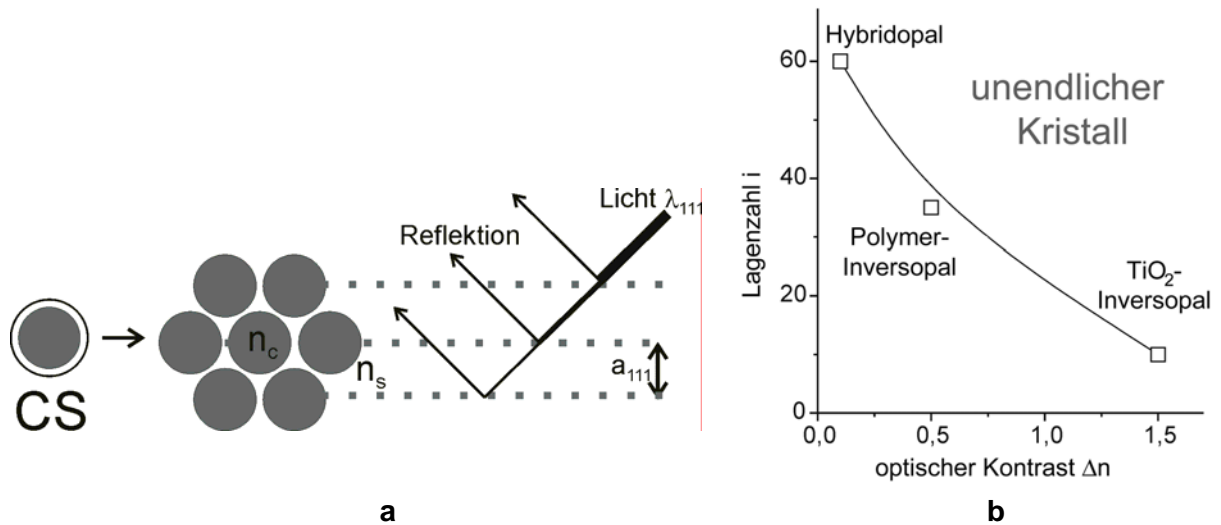


Abb. 2.7. Reflektion im Opal: (a) Reflektion an den einzelnen Lagen der (111)-Ebene eines Opalfilms aus Kernschale-Partikeln mit den Brechungsindizes des Partikelkerns n_c und der Partikelschale n_s , (b) Lagenzahl i , über der Opale mit dem optischen Kontrast Δn vollständig reflektieren (unendlicher Kristall).

Anstelle einer Diskussion des photonischen Mechanismus wird in Abb. 2.7b eine Kurve gezeigt, die nach verschiedenen Literaturquellen ungefähr anzeigt, wieviele Lagen tief das Licht bei gegebenem Kontrast Δn in den Opal eindringt (etwa e^{-2} Restintensität in Gl. 2.11).^{35,87-99} Bei Hybridopalen sind dies immerhin über 50 Lagen entsprechend Schichtdicken über 10 μm , während in Inversopale das Licht weniger als 30 Lagen, in Titandioxid-Inversopale sogar unter 10 Lagen tief eindringen sollte.

Dieser Vorgang der allmählichen Abschwächung des Lichts im Opal hat zwei Konsequenzen: Erstens wirkt der Opal nur bei Schichtdicken jenseits der Lichteindringtiefe als unendlicher Kristall (Abb. 2.7b). Der Bragg-Peak sollte dann mit einer Breite um $\Delta\lambda_{111}/\lambda_{111} \cong 3\%$ (entsprechend ungefähr $15\text{ nm} < \Delta\lambda < 25\text{ nm}$) sehr schmal sein. In dünneren Opalschichten verbreitert sich der Bragg-Peak dann zunehmend.^{81,80}

Viel wichtiger ist aber der zweite Effekt: Das Licht durchwandert den Opal bei schwachem Kontrast auf einem längeren Weg als bei starkem. Im idealen Kristall ist damit kein Unterschied verbunden, in realen Kristallen erleidet das Licht aber auf seinem Weg ständig Verluste an Strukturfehlern. Deshalb reflektieren Opale mit schwachem Kontrast das Licht weniger intensiv als solche mit starkem und erstrahlen weniger brillant.

Bisher wurde vorrangig der λ_{111} -Reflektionspeak diskutiert. Dieser ist zwar die wichtigste Quelle der Strukturinformation in den UV/vis-Spektren, er liefert aber zu einer interessanten Frage keine Aussage: Da die (111)-Ebenen oberflächenparallel liegen, ist ihre Reflektion invariant gegenüber Rotationen des fcc-Gitters senkrecht zur Filmebene. Deshalb bleibt unklar, ob der Opal aus einer einkristallinen Monodomäne des fcc-Gitters mit makroskopischer Orientierung besteht oder multikristallin aus vielen Domänen verschiedener Orientierung, angeordnet in einem (111)-Mosaik (Abb. 1.3).

Dies kann durch die Reflektion der (220)-Ebenen geklärt werden. Weil diese Ebenen gegen die Oberfläche geneigt sind, erreicht ihr Reflektionslicht immer nur bei bestimmten Orientierungen des Kristallgitters den Detektor. Wie Abb. 2.8a zeigt, wird bei Opalfilmen ein sechszähliger Stern beobachtet.⁵⁸ Dieser Stern beweist, dass in jedem radialen Sektor der Opalscheibe ein Zwillings-einkristall des fcc-Gitters vorliegt. Die Sechsecke der hexagonalen Kugelpackung der (111)-Ebene weisen in allen Opalscheiben (zum Beispiel auch in Abb. 1.8a) stets, wie in Abb. 2.8b angedeutet, mit zwei Ecken in die radiale Richtung. Der Opalfilm stellt somit in jedem radialen Sektor tatsächlich eine einkristalline Monodomäne dar.

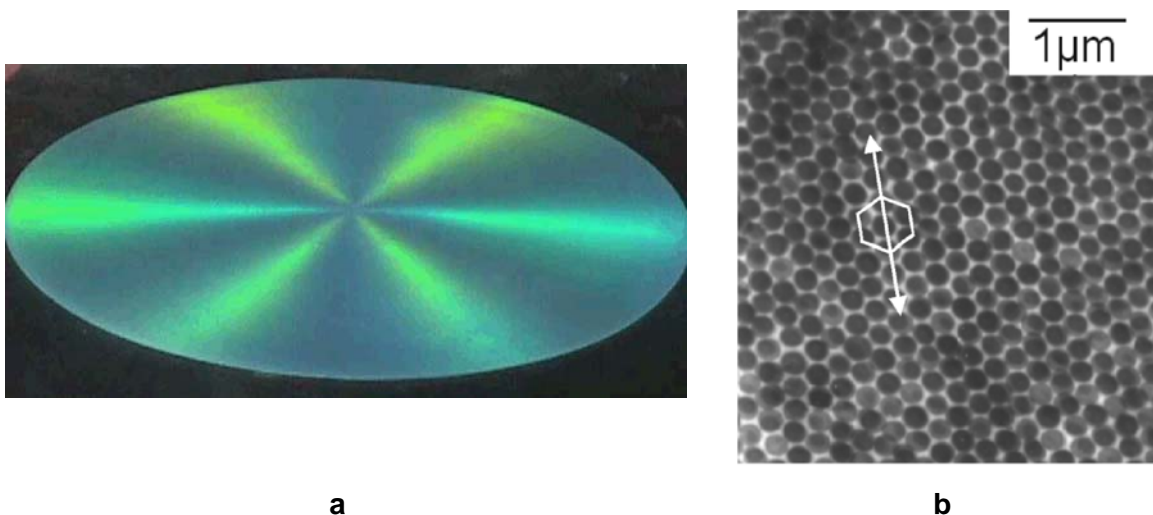


Abb. 2.8. Gitterorientierung: (a) Reflektion (hell) an den (220)-Ebenen eines Opalfilms, (b) radiale Orientierung (Pfeil) der (111)-Hexagonschichten in Opalscheiben.⁵⁸

2.2.5 UV/vis-Spektroskopie in Transmission

Absorbiert ein Opalfilm im Sichtbaren kein Licht, wofür in der Regel gesorgt ist, können die Bragg-Reflektionen auch mit der UV/vis-Transmissionsspektroskopie, bei der der Detektor jenseits des Films direkt in der Einstrahlrichtung steht, erfasst werden. Da dabei das gesamte Licht gemessen wird, das den ganzen Opal durchquert hat, erscheinen im Transmissionsspektrum alle Streueignisse, die Licht vom geraden Weg ablenken, als Extinktionen. Die UV/vis-Transmissionsspektren von Opalen sind deshalb ereignisreicher als die Reflektionsspektren.

Die Ordinate in Transmissionsspektren gibt die Extinktion E (Absorbanz) an, die aus den gemessenen Lichtintensitäten $I_0(\lambda)$ und $I(\lambda)$ vor und hinter der Probe errechnet wird:

$$E(\lambda) = -\log\left(\frac{I(\lambda)}{I_0(\lambda)}\right) \quad 2.12$$

Anders als die Reflektivität (Gl. 2.9) wird die Extinktion also logarithmisch angegeben. Abb. 2.9a zeigt ein typisches Transmissionsspektrum einer sehr gut geordneten Opalschicht aus PMMA-Partikeln, aufgenommen bei senkrechtem Lichteinfall. Der Peak λ_{111} der gerichteten Streuung an der (111)-Ebene tritt bei etwa 800 nm auf. Zudem erscheinen die zugehörigen photonischen Obertöne bei 400–450 nm (Kap. 2.3.1). Das ganze Spektrum ist von einer Grundlinie geprägt, die zu kleinen Wellenlängen stark ansteigt.

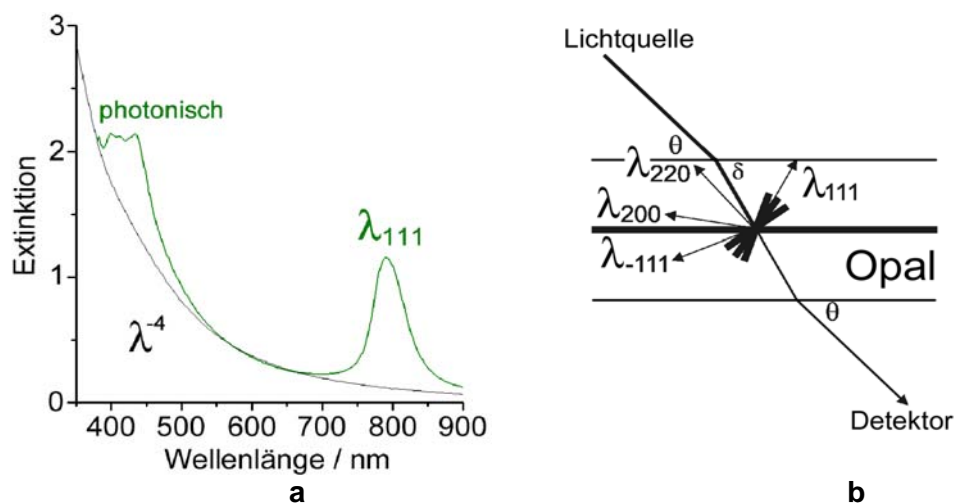


Abb. 2.9. Lichttransmission durch einen Opalfilm: (a) UV/vis-Spektrum einer Opalschicht aus PMMA-Partikeln bei $\theta = 90^\circ$, (b) Lichtweg mit Streuung an diversen Ebenen.

Dieser Untergrund, der bei völlig ungeordneten Proben das einzige Phänomen in der Transmissionskurve (siehe Kap. 6.1) darstellt, ist der kolloidtypischen Mie-Streuung an den Partikel und an Gitterfehlern zuzuschreiben. Er folgt näherungsweise einer λ^{-4} -Funktion, die exakt für den Grenzfall der Rayleigh-Streuung an Proben aus sehr kleinen Partikeln ($D \ll \lambda$) erwartet wird.^{99,100}

Das Spektrum in Abb. 2.9 ist noch vergleichsweise einfach. Wenn aus senkrecht einfallendem Licht von der (111)-Ebene eine Farbe im Sichtbaren reflektiert wird, liegen die Reflektionen von allen anderen (hkl)-Ebenen im UV-Bereich (Gl. 2.4). Dies ändert sich aber bei kleineren Einstrahlwinkeln θ . In Abb. 2.9b ist skizziert, wie das Reflektionslicht verschiedener (hkl)-Ebenen dem Transmissionslicht verloren geht. Bei verschiedenen Winkeln θ aufgenommene Transmissionsspektren geben einen guten Überblick über die Kristallstruktur, wie Abb. 2.10 beweist. Die Peaks der (111)-, (200)-, (-111)- und (220)-Ebenen erscheinen in den Spektren an den von Gl. 2.6 vorgeschriebenen Stellen. Zudem ist in Abb. 2.10a wie in Abb. 2.9a bei kleinen Wellenlängen ein charakteristisches Muster photonischer Obertöne erkennbar (Kap. 2.3.1).

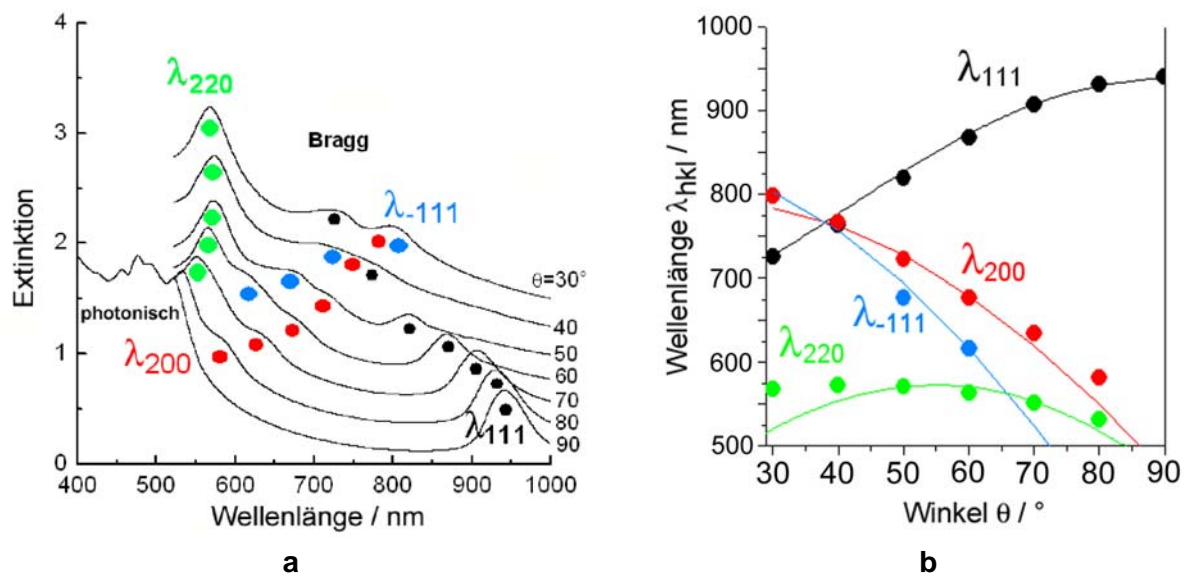


Abb. 2.10. UV/vis-Transmissionsspektren bei verschiedenen Winkeln θ : (a) Spektren einer Opalschicht aus PMMA-Partikeln; (b) Vergleich der gemessenen (hkl)-Reflektionen (Punkte) mit den nach Gl. 2.6 berechneten (Linien).

Wegen der Vielfalt der messbaren Effekte wurde die UV/vis-Spektroskopie in dieser Arbeit nicht nur zur Charakterisierung von Opalschichten und -filmen verwendet, sondern auch zur Partikelanalyse. Die beste Methode zur Messung der Partikelgröße ist die UV/vis-Transmissionsspektroskopie an Opalschichten aus diesen Partikeln. Die Größe ergibt sich mit Gl. 2.4 direkt aus den (hkl)-Peaks, wovon in dieser Arbeit reger Gebrauch gemacht wurde.

2.2.6 Farbeindruck

Der Farbeindruck lässt sich aus der UV/vis-Spektroskopie, bei der weißes Licht in seine Spektralfarben aufgelöst wird (Abb. 2.11), nicht direkt ableiten, weil Licht vom Menschen subjektiv, als Gesamteindruck aus Farbe und Helligkeit, wahrgenommen wird.

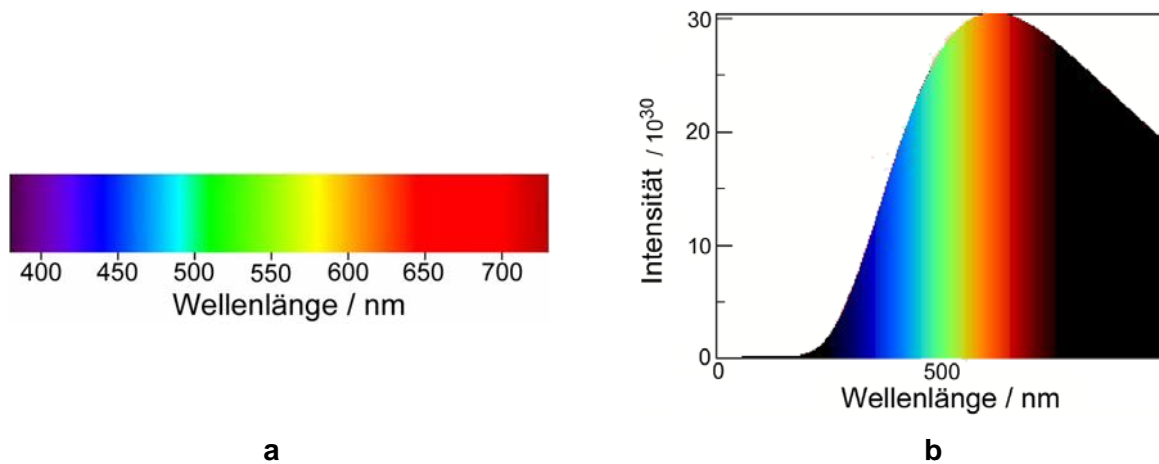


Abb. 2.11. Spektrale Verteilungen: (a) Spektralfarben der UV/vis-Spektroskopie; (b) spektrale und Helligkeitsverteilung des Sonnenlichtes.

Mit der Farbmeterik wird versucht, diesen Eindruck zu parametrisieren. Der Farbeindruck hängt von der spektralen Verteilung $\psi(\lambda)$ des Farbreizes ab und von den Empfindlichkeiten des Auges für die drei Grundfarben rot, grün und blau, die vom Normbeobachter CIE 1931/2° (Commission Internationale d'Eclairage) in den in Abb. 2.12a gezeigten Spektralverteilungen \bar{x} , \bar{y} und \bar{z} wahrgenommen werden. Die Funktion \bar{y} für Grün bildet zusätzlich die Helligkeitsempfindlichkeit des Auges ab. Durch Anwenden dieser Normspektralwertfunktionen auf die spektrale Verteilung des Lichtes und Integration über den sichtbaren Wellenlängenbereich kann jeder Farbreiz als Mischung der virtuellen Grundfarben im Verhältnis der Normfarbwerte X, Y und Z nachgestellt werden:¹⁰¹⁻¹⁰⁷

$$I \propto \int_{\lambda=380nm}^{720nm} \psi(\lambda) \bar{i}(\lambda) d\lambda, \quad (I, \bar{i}) = (X, \bar{x}); (Y, \bar{y}); (Z, \bar{z}) \quad 2.13$$

Der Farbreiz $\psi(\lambda)$ entspricht bei Lichtquellen ihrer spektralen Verteilung $S(\lambda)$, bei Körperfarben ist er das Produkt aus der spektralen Verteilung der beleuchtenden Lichtquelle $S(\lambda)$ und der Reflektionscharakteristik der Oberfläche, die auf die Reflektion eines diffusen weißen Streuers normiert als Remission $\beta(\lambda)$ (spektraler Leuchtdichtefaktor) angegeben wird.¹⁰⁸

$$\beta(\lambda) = \frac{I_{\text{Probe}}(\lambda)}{I_{\text{Standard}}(\lambda)} \quad \psi_{\text{Oberfläche}}(\lambda) = S(\lambda) \cdot \beta(\lambda) \quad 2.14$$

$I(\lambda)$ ist die gemessene Intensität des Reflektionslichtes. Weil in Gl. 2.13 nur die Integrale die Farbwerte bestimmen, kann Laserlicht mit einem einzigen, scharfen UV/vis-Peak ebenso eine Farbe zugeordnet werden wie dem Reflektionslicht von Absorptionsfarben, deren UV/vis-Spektren oft von einem oder sogar mehreren breiten Peaks gekennzeichnet sind.

Mit den relativen Normfarbwertanteilen x , y und z

$$i = \frac{I}{X + Y + Z}, i = x, y, z \quad z = 1 - x - y \quad 2.15$$

und der Angabe von Y für die Helligkeit entsteht ein Farbenraum, in dem jede sichtbare Farbe durch den Farbart x , y , Y und die Angabe des verwendeten Normalbeobachters eindeutig beschrieben wird. Ein Schnitt konstanter Helligkeit durch diesen Farbraum ist die bekannte (x,y) -Normfarbtafel in Abb. 2.12b.¹⁰⁷

Auf ihrem Rand liegen die Spektralfarben, die von spektral reinen Lichtquellen wie Lasern ausgesandt werden. Die eigenwillige Form des Diagramms (Schuhsohle) ergibt sich aus der Bedingung, dass die Farben von Gemischen zweier beliebiger Spektralfarben stets auf deren Verbindungslinie liegen. Bei $x = y = z = 1/3$ liegt der Unbuntpunkt E. Auf den Linien von den Spektralfarben zu E liegen Farben mit gleichem Buntton, aber abnehmender Buntheit.

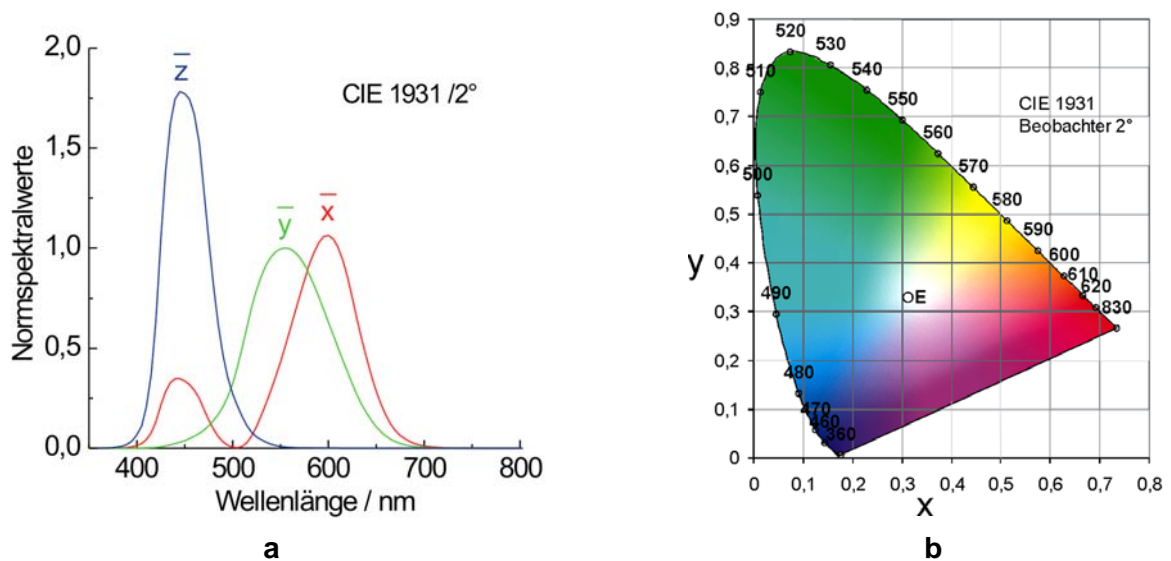


Abb. 2.12. Farbmatrik: (a) Normspektralwertfunktionen für den Normalbeobachter CIE 1931/2°; (b) x,y - Normfarbtafel für den Normalbeobachter CIE 1931/2°.

Diese Normfarbtafel eignet sich noch nicht gut für die Bewertung von Farbunterschieden, weil subjektiv gleichen Farbabständen farbtonabhängig verschiedene geometrische Abstände entsprechen.^{109,110}

Farbabstände werden deshalb besser im transformierten Farbraum CIE $L^*a^*b^*$ mit den Koordinaten a^* für rot-grün, b^* für gelb-blau und L^* für die Helligkeit bewertet:¹¹¹

$$a^* = 500 \left[\sqrt[3]{\frac{X}{X_n}} - \sqrt[3]{\frac{Y}{Y_n}} \right] \quad b^* = 200 \left[\sqrt[3]{\frac{Y}{Y_n}} - \sqrt[3]{\frac{Z}{Z_n}} \right] \quad L^* = 116 \sqrt[3]{\frac{Y}{Y_n}} - 16 \quad 2.16$$

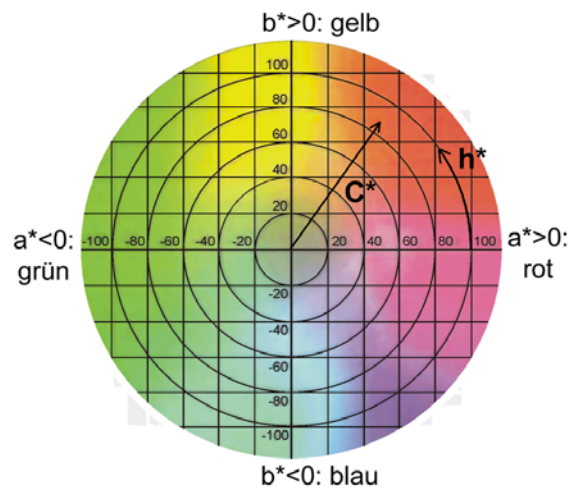
Die nichtlineare Transformation staucht vor allem den Grünbereich. Zusätzlich wird das Koordinatensystem durch die Division mit den Normfarbwerten X_n , Y_n und Z_n auf den Unbuntpunkt einer Normlichtart n , oft Tageslicht D65, zentriert.^{106,107,112}

In dieser Arbeit wird die Helligkeit L^* nicht beachtet, weil sie auf einen diffus reflektierenden weißen Streuer normiert, Opallicht aber gerichtet ist. Es bleibt der Schnitt mit den Achsen a^* und b^* durch den Farbraum in Abb. 2.13. Jeder Farbort (a^* , b^*) kann darauf auch mit den Polarkoordinaten C^* und h^* , die Buntheit (chroma) und Buntton (hue) charakterisieren, angegeben werden:

$$C^* = \sqrt{a^{*2} + b^{*2}} \quad h^* = \arctg \frac{b^*}{a^*} \quad 2.17$$

Abb. 2.13.

Schnitt durch den CIE $L^*a^*b^*$ Farbraum



Da die Opale spektral fast reines Licht gerichtet reflektieren, unterscheiden sie sich von den meisten Absorptionsfarben, die Mischfarben diffus aussenden. Neben der Winkelabhängigkeit der Bragg-Reflektionen tragen der Glanz und die diffuse Mehrfachstreuung zu einer starken Abhängigkeit der Farbe von der Messanordnung bei.

Nach dieser Diskussion stellt sich die Frage, welche der Phänomene in den UV/vis-Spektren den Farbeindruck dominieren. Die Antwort ist relativ einfach in Reflektion. Die Reflektionsspektren zeigen fast nur den Bragg-Peak (Abb. 2.6b). Störend wirkt allerdings der Glanz (Abb. 2.5), der der Oberflächenreflektion zuzuschreiben ist. Der Glanz kann direkt im Glanzwinkel so dominieren, dass man statt des Farbkörpers das Abbild der Lichtquelle sieht. Bei den Opalen stört dies deshalb ganz besonders, weil der Glanz genau in die Richtung des Reflektionslichts der (111)-Ebene (Abb. 2.4) gesendet wird. Glücklicherweise senden die Opalfilme, deren Gitterebenen nie ganz perfekt eben sind, ihre Reflektionsfarbe aber nicht ausschließlich in den Glanzwinkel aus, sondern in einen Sektor (Abb. 2.6a), weshalb die Opalfarben neben dem Glanzwinkel ungestört erstrahlen. UV/vis-Reflektionsspektren werden deshalb in der Regel etwas gegen den Glanzwinkel versetzt gemessen. Unter starkem Licht beweisen Opale und vor allem auch Inversopale gerade dort, neben dem Glanzwinkel, eine ungewöhnliche Farbbrillanz, die die Buntheit (C^* in Abb. 2.13) von Absorptionsfarben weit übertreffen kann.

Außer dem Glanz spielt noch die diffuse Mehrfachstreuung eine Rolle. Sie ist in Reflektionsspektren als strukturloser Untergrund nicht auffällig. In schwachem, diffusem Licht sind die Opalfarben aber ihretwegen oft von einem milchigen Weiß überlagert. Dagegen gibt es ein einfaches Mittel, von dem in dieser Arbeit Gebrauch gemacht wurde: Mit etwas nanoskopischem Ruß kann die diffuse Streuung abgefangen werden, worauf die Opalfarben viel strahlender erscheinen (Kap. 5.1.1).

In Transmission ist die Frage nach dem Farbeindruck viel involvierter. In Abb. 2.10a tragen mehrere Bragg-Reflektionen, photonische Obertöne und ein exponentieller Untergrund zur Farbe bei. Nur bei recht steilem Lichteinfall dominiert die (111)-Reflektion. Liegt der entsprechende Bragg-Peak λ_{111} nicht so hoch wie in Abb. 2.9a und Abb. 2.10, sondern im Grünen oder Blauen, verschwinden die photonischen Obertöne im UV, so dass man in Transmission einen schönen Farbeindruck von der Komplementärfarbe der Reflektionsfarbe empfängt. Treffen diese Einschränkungen aber nicht zu, wie zum Beispiel in Abb. 2.10a, wirkt die Transmissionsfarbe oft enttäuschend schwach, undefiniert und schmutzig.

2.3 Photonik und Phononik

In kontrastreichen Opalen sind Phänomene möglich, denen die einfachen Theorien der geometrischen Optik und der Wellenoptik nicht mehr gerecht werden. Von John und Yablonovitch wurde 1987 in Aufsehen erregenden Artikeln erstmals das Modell vorgestellt,^{113,114} dass Licht sich in Festkörpern ähnlich verhalten kann wie Elektronen, weshalb ausgedehnte photonische Bandlücken auftreten können, die den Bandlücken von elektrischen Halbleitern vergleichbar sind.^{115,116} Daraus entwickelte

sich schnell das Gebiet der Photonik und bald danach auch das Gebiet der Phononik, in der Schallwellen die Rolle der Lichtwellen übernehmen.¹¹⁷⁻¹²²

In Abb. 2.14 wird nochmals das fcc-Gitter gezeigt (Abb. 2.1b), wie es in einem horizontalen Film liegt, und dazu die zugehörige reziproke Brillouin-Zone, in der die (hkl)-Gitterebenen durch ihre Wellenvektoren $q_{hkl} = 1/\lambda_{hkl}$ vertreten sind. Die wichtigsten Vektoren, q_{111} und q_{200} (vom Zentrum Γ zu den Punkten L und X), sind in Abb. 2.14b verzeichnet.

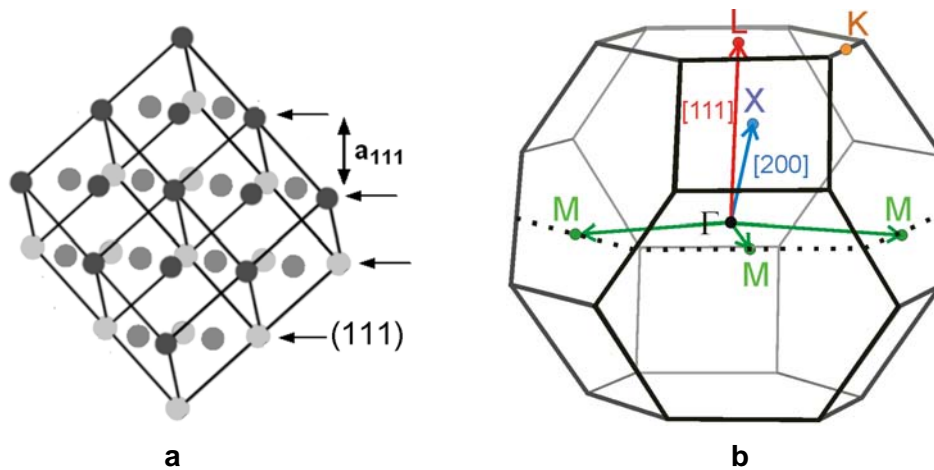


Abb. 2.14. Fcc-Gitter: (a) Lage des Kristallgitters in horizontalen Opalschichten und -filmen; (b) zugehörige Brillouin-Zone im reziproken Raum.

Die Photonik ist weniger als die Spektroskopie auf die (111)-Eben fokussiert. Vielmehr wird die Überlagerung der Reflexion aller Ebenen in allen Richtungen, also in der ganzen Brillouin-Zone, analysiert, in der Hoffnung, Lichtwellenlängen zu finden, die in jeder Richtung reflektiert werden, so dass das Licht im Opal in keiner Richtung mehr propagieren kann. Man spricht dann von einer vollständigen Bandlücke. In der Phononik werden ebenfalls solche Bandlücken gesucht, aber nicht vollständige, sondern nur begrenzte mit Wellenvektoren in der Filmebene. In Abb. 2.14b liegen diese auf dem Äquator (Punkte M).

Im Folgenden werden kurz die Prinzipien der Photonik und Phononik angesprochen.^{115,123-127}

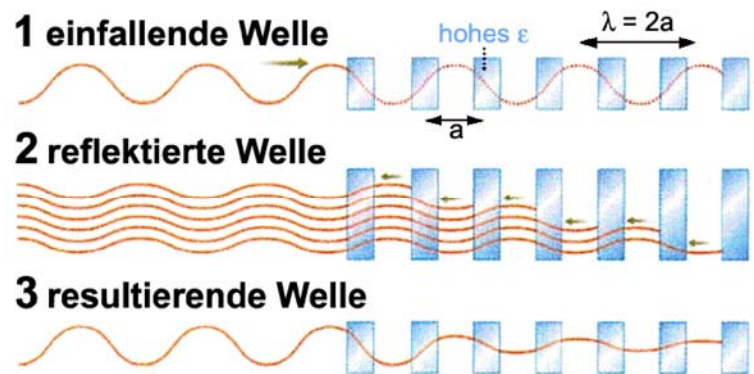
2.3.1 Photonik

Die Intensität, mit der Licht mit dem Kristallgitter in Opalen wechselwirkt, hängt vom Unterschied der Brechungsindizes der Kugeln und der Matrix, dem optischen Kontrast Δn ab. Bei Polymer-Polymer-

Opalen und Silika-Polymer-Opalen liegt der Kontrast bei $\Delta n \cong 0,1$, bei inversen Polymeropalen bei $\Delta n \cong 0,5$. Mit hochbrechenden Anorganika kann der Kontrast in Inversopalen aber auf $\Delta n > 1,5$ getrieben werden. Solche Opale gehören zur Klasse der photonischen Kristalle: Sie wechselwirken mit Licht nach den Gesetzen der photonischen Feldoptik, die sich aus den Maxwell-Gesetzen für Objekte mit periodisch modulierter Dielektrizitätszahl ε ergibt. Die Wechselwirkungen können nur noch mit aufwändiger Simulation berechnet werden.

Abb. 2.15.

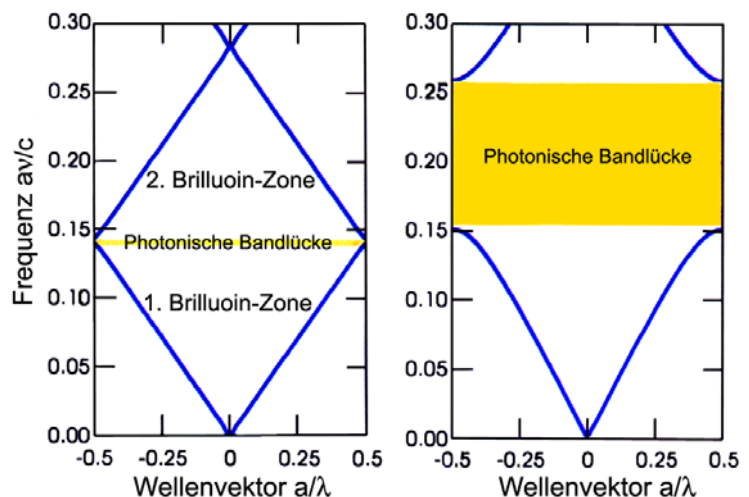
Reflektion einer Lichtwelle
an einem ebenen Schichtstapel¹¹⁵



In Abb. 2.15 ist das Prinzip der Reflektion an einem ebenen Schichtstapel mit periodisch in einer Dimension modulierter Dielektrizitätszahl ε (oder in Dielektrika wegen $\varepsilon = n^2$ einem modulierten Brechungsindex n) skizziert. Die ankommende Welle wird in jeder Schicht teilreflektiert (Abb. 2.7) und dringt deshalb nur begrenzt ein. Die Interferenz mit den Reflektionswellen führt zu einer stehenden, gedämpften Welle in Oberflächennähe. Im Innern des Schichtstapels kann das Licht dieser Wellenlänge nicht propagieren.

Das Dispersionsdiagramm in Abb. 2.16, das die Propagation von Licht in einem ebenen Medium charakterisiert, zeigt für die ersten beiden Brillouin-Zonen den Zusammenhang des Wellenvektors des Lichts mit seiner Frequenz im Medium.

Abb. 2.16. Dispersionsdiagramme
für einen ebenen Schichtstapel mit
(a) niedrigem Kontrast und
(b) hohem Kontrast Δn .¹¹⁵



In der Regel propagiert das Licht bei allen Wellenlängen mit der Geschwindigkeit $c = \lambda v$ (der Steigung der Geraden), außer im Reflektionsfall $\lambda = 2a$ an der Kante des Diagramms (Abb. 2.16a). Dort gilt das Bragg-Gesetz für senkrechten Lichteinfall (Gl. 2.8), die Welle wird reflektiert und kommt zum Stehen (Abb. 2.15). Der Bragg-Peak wird in der photonischen Theorie als partielle Bandlücke (stop band, pseudo gap) aufgefasst.

In photonischen Medien mit einer starken Modulation des Brechungsindex von $\Delta n > 1,5$ weitet sich die Lücke zu einem breiten Band verbotener Frequenzen aus (Abb. 2.16b), die nicht propagieren können. Am unteren Rand der Bandlücke konzentrieren diese stehenden Lichtwellen ihre Energie im optisch dichteren, am oberen Rand im optisch dünneren Medium (Abb. 2.17).

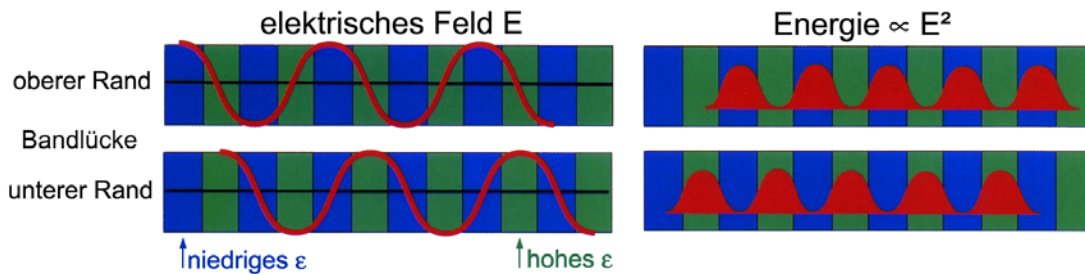


Abb. 2.17. Konzentration der Lichtenergie an den Rändern der Bandlücke in den optisch unterschiedlich dichten Phasen des Kristalls.¹¹⁵

Beim Übergang von einer eindimensionalen Ebenenabfolge zu dreidimensionalen photonischen Kristallen kommt die weitergehende Frage auf, ob deren Gitterebenen so zusammenwirken können, dass die partiellen Bandlücken zu einer vollständigen Bandlücke überlappen. Licht mit Frequenzen in dieser Lücke kann dann im Kristall in keiner Richtung propagieren.

Die vollständige Bandlücke spannt im reziproken Raum eine Kugelschale auf. Deshalb ist für eine vollständige Bandlücke ein Kristallgitter entsprechend hoher Symmetrie und ein hoher Brechungsindexkontrast, der breite partielle Bandlücken bewirkt, notwendig. Das fcc-Gitter gehört zu den photonisch günstigsten Gittern, weil seine Brillouin-Zone (Abb. 2.14b) nicht allzu sehr von der Kugelgestalt abweicht (besser ist nur noch das vom fcc-Gitter ableitbare Diamantgitter). Dennoch sind die Abweichungen nicht unerheblich. Zur Analyse, ob bei genügend hohem Brechungsindexkontrast trotzdem eine Überlappung der partiellen Bandlücken erzielt werden kann, werden 3D-Dispersionsdiagramme wie in Abb. 2.18 berechnet, die die normierten Frequenzen av/c der Lichtmoden in der gesamten Brillouin-Zone zusammenfassend darstellen. Berechnet werden die zunehmend kürzeren Wellen auf den Strecken Γ -L (entsprechend der (111)-Ebene) und Γ -X (entsprechend der (200)-Ebene) bis zur Bragg-Resonanz auf der Oberfläche der Brillouin-Zone und dann, unter Änderung des

Winkels, die Übergänge zu den Punkten U und X (von L her) oder W und K (von X her), so dass alle Wellenlängen und Richtungen in der Brillouin-Zone erfasst werden.

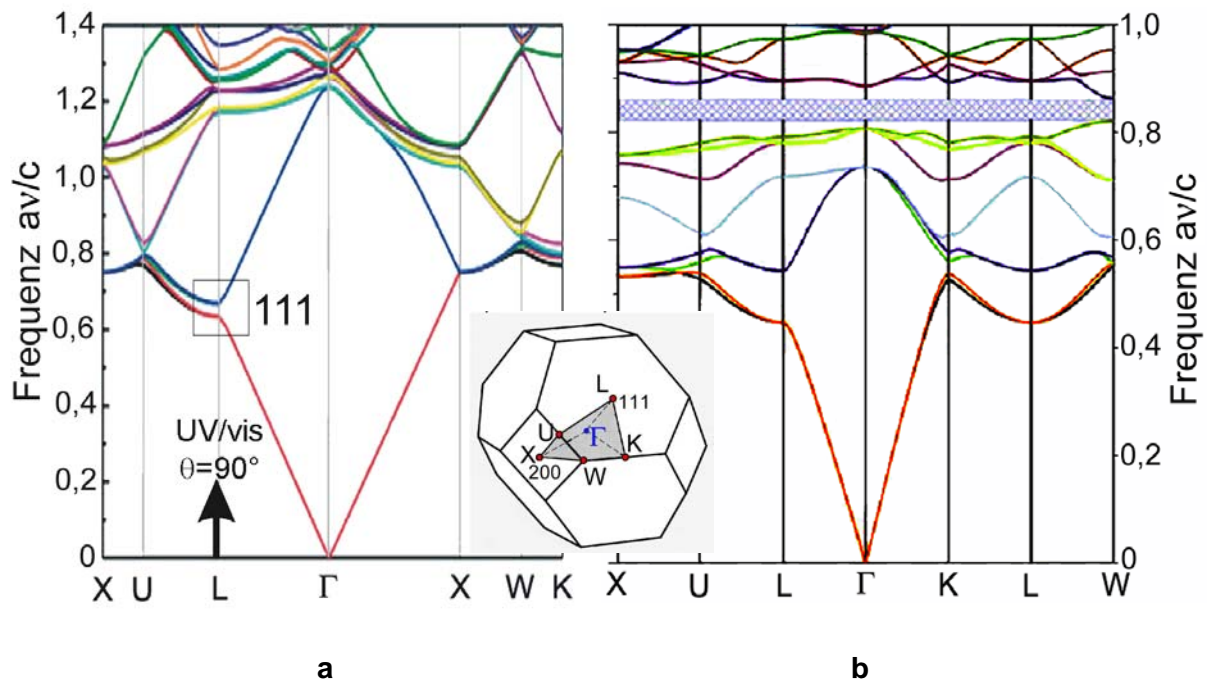


Abb. 2.18. Dispersionsdiagramme für (a) eine Opalschicht aus SiO_2 -Kugeln ($\Delta n \approx 0,5$); (b) einen Inversopal mit Siliziumskelett ($\Delta n \approx 2,5$). Die Schraffur markiert eine vollständige Bandlücke; die Buchstaben in der Abszisse entsprechen den in der Brillouin-Zone angegebenen Punkten.^{128,129}

Das Dispersionsdiagramm enthält außer der Grundmode noch viele photonische Obertöne. Alle werden im UV/vis-Spektrum beobachtet, das bei senkrechtem Lichteinfall die Ordinate am Abszissenpunkt L des Dispersionsdiagramms senkrecht überstreicht. Die in Abb. 2.18a mit 111 gekennzeichnete Bandlücke entspricht dem Bragg-Peak der (111)-Reflektion und die Lücken zwischen den Obertönen bei höheren Frequenzen den photonischen Peaks, die in Spektren wie in Abb. 2.9a in umgekehrter Reihenfolge erscheinen. Bei Opalfilmen, die aus kristallinen Monodomänen bestehen, ist auch bei schrägem Lichteinfall genau definiert, wie man sich bei Verringerung des Einstrahlwinkels im Dispersionsdiagramm bewegt. In dieser Arbeit wurden schräge Winkel stets in tangentialer Richtung, also in der Ebene von Abb. 2.4 eingestellt, entsprechend dem Weg L-U-X in Abb. 2.18.

In Opalen aus hochbrechenden Kugeln in einer niedrigbrechenden Matrix, wofür Abb. 2.18a als Beispiel dient, sagen die Berechnungen für keinen noch so hohen Brechungsindexkontrast eine vollständige Bandlücke voraus. Bragg-Peaks geben sich aber als begrenzte Bandlücken (pseudo gaps oder stop bands) zu erkennen. Die Moden und damit auch die Bandlücken sind aufgeteilt in zwei Familien für parallel und senkrecht polarisiertes Licht. Die in Abb. 2.18a gekennzeichnete Lücke, die dem Bragg-Peak aufgrund der Reflektion an der (111)-Ebene entspricht, wird zum Beispiel von je einer

Mode aus beiden Familien begrenzt. Bei senkrechtem Lichteinfall (Abszisse L) sind die beiden Lücken gleich, nicht aber bei flacheren Einstrahlwinkeln, mit der Folge, dass senkrecht polarisiertes Licht in schrägen Winkeln mit immer der gleichen Intensität (wie in Abb. 2.6b), parallel polarisiertes Licht dagegen mit sinkender Intensität reflektiert wird (siehe Abb. 5.19).

Für Inversopale, in denen sphärische Hohlräume von einem hochbrechenden Dielektrikum umgeben sind, sagt die Theorie nicht nur begrenzte, sondern vollständige Bandlücken voraus. In Abb. 2.18b öffnet sich bei einem Brechungsindexkontrast von $\Delta n \cong 2,5$ eine Lücke zwischen der achten und neunten Mode.¹³⁰

In dieser Arbeit wurde mit den Doppelopaln (Kap. 6.2.2) eine kompliziertere Version des fcc-Gitters der Inversopale entwickelt, in der Hoffnung, zu schaltbaren Bandlücken zu kommen. Über erste Ergebnisse der photonischen Analyse wird in Kap. 7.1 berichtet.

Wenn es gelingt, die Struktur von photonischen Kristallen so perfekt zu herzustellen, dass die theoretisch berechneten Bandlücken nicht von Zufallsfehlern geschlossen werden, ist mit außerordentlichen Materialien für die Optoelektronik zu rechnen. Sie zeichnen sich nicht nur durch die Bandlücken aus, sondern in deren Nähe auch durch erhöhte Modendichten, wobei die Moden auch miteinander koppeln¹³¹ und sich in unerwartete, mit den Snellius-Bragg-Gesetzen nicht beschreibbare Richtungen ausbreiten können.^{132,133} Durch den gezielten Einbau von Gitterfehlern können zudem lokale Moden erzeugt werden, die die Propagationsrichtung des Lichts vorgeben und angeregte Zustände stabilisieren können. Licht kann somit regelrecht eingefangen (Anderson-Lokalisierung) und um Ecken geleitet werden.¹¹³

2.3.2 Phononik

Die Photonik ist erst ungefähr zwei Dekaden alt, aber die Phononik ist noch jünger. Auch in der Phononik wird mit Lichteinstrahlung gearbeitet. Gemessen wird aber nicht die Reflektion am Gitter, sondern an den Phononen im Film, die allerdings auf die Gitterstruktur ansprechen.

Phononen sind Ultraschallwellen aufgrund von gekoppelten Gitterschwingungen, die im Festkörper von der thermischen Energie angeregt werden. An den Phononen wird Licht inelastisch gestreut und mit veränderter Frequenz wieder ausgesandt. Der Ablauf ist in Abb. 2.19 angedeutet: Licht wird am Phonon, das eine Druck- oder Scherwelle darstellt, gestreut. Dabei tauschen das Photon und das Phonon Anregungsquanten aus, weshalb das Licht mit verringerter (Stokes-Welle) oder erhöhter (Antistokes-Welle) Frequenz reflektiert wird. In Abb. 2.19a wird gezeigt, wie die Interferenz der Stokeswelle mit der Originalwelle die Phononen abbildet.

In der Brillouin-Spektroskopie wird das Streulicht frequenzabhängig gemessen.^{134,135} Im Spektrum erscheinen Stokes- und Antistokes-Satellitenpeaks zu beiden Seiten der Rayleigh-Linie, die das elastisch gestreute Originallicht anzeigt. Die analoge inelastische Lichtstreuung an Molekülschwingungen ist Gegenstand der Raman-Spektroskopie.

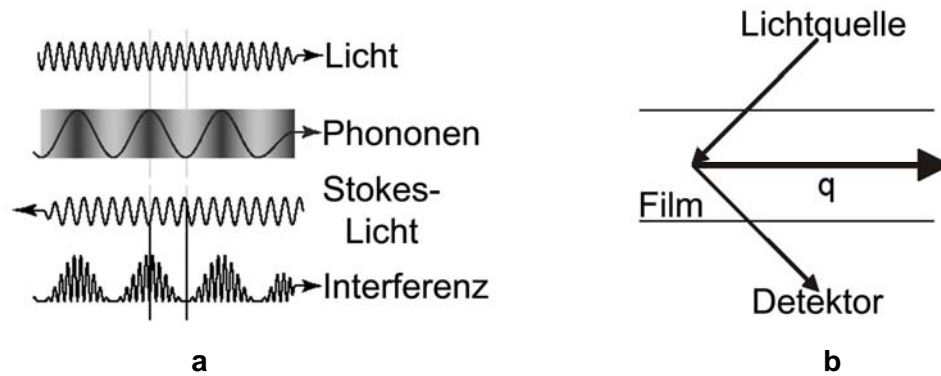


Abb. 2.19. Phononik: (a) Inelastische Streuung von Lichtwellen an Phononen; (b) Messanordnung der Brillouin-Spektroskopie an Opalschichten und -filmen.¹³⁶

Da die Phononen das Medium regellos durchlaufen, misst man oft mit der in Abb. 2.19b skizzierten Anordnung, bei der das gestreute Licht so in Transmission aufgefangen wird, dass die Phononen mit Wellenvektoren q in der Filmebene erfasst werden (Abb. 2.14b, Vektoren Γ -M).¹³⁷ Mit dieser Methode werden nicht 3D-Dispersionsdiagramme wie in Abb. 2.18 erhalten, sondern 1D-Diagramme wie in Abb. 2.16.

Zu betonen ist, dass es Phononen und somit auch Streuung an ihnen in allen Festkörpern gibt, und, im Fall der longitudinalen Phononen, auch in Flüssigkeiten. Die Phononen setzen keine spezielle Struktur voraus.¹²⁷ Wenn die Strukturgröße des Opalgitters aber im Wellenvektorbereich der Phononen liegt, wird das Verhalten der Phononen erheblich verändert. Der einschlägige Kontrast ist nicht der zwischen den Brechungsindizes der Opalphasen, der für die Photonik wichtig ist, sondern der zwischen ihren Moduln. Bei den longitudinalen Phononen spielt die Kompressibilität die Hauptrolle, bei transversalen der Schermodul.

In ersten Versuchen an Opalschichten, original (Abb. 1.6a) oder infiltriert (Abb. 1.6b), wurden tatsächlich phononische Bandlücken entdeckt, aber bisher von der geringen Breite in Abb. 2.16.^{138,139} Da Silika-Polymer-Hybridopalfilme (Abb. 1.7c) wegen des großen Unterschieds der Kompressibilitäten des Silika und der Polymeren aber stärkere Effekte versprochen, wurden diese im Rahmen dieser Arbeit auch mit Brillouin-Streuung untersucht. Über erste Erfolge wird in Kap. 7.2 berichtet.

3 Stand der Technik: Kolloidpartikel und Opale

In diesem Kapitel werden die Synthesemethoden für die submikroskopischen Partikel, danach die Präparationstechniken für Opalschichten und -filme und dann die einschlägigen Analyseverfahren vorgestellt.

3.1 Synthesemethoden für kolloidale Kugelpartikel

Zuerst wird die Synthese der Silika-Partikel und dann die Emulsionspolymerisation von einfachen und strukturierten Latexpartikeln beschrieben. Danach wird der gegenwärtige Stand bei der Synthese von strukturierten Silika-Polymer-Hybridpartikeln referiert, deren Weiterentwicklung ein Gegenstand dieser Arbeit war.

3.1.1 Silikapartikel

Feinteilige Silikapulver werden industriell in großem Umfang eingesetzt, beispielsweise als Zusatzmittel in Silikonkautschuk, Reifengummi, Lacken und Zahnpasta, als Rieselhilfsmittel für pulverförmige Produkte, als Material für Gussformen und als Schleifmittel in der Halbleiterindustrie. Sie können durch Mahlen von Gestein, durch Flammpyrolyse von Siliziumtetrachlorid oder durch Sol-Gel-Prozesse aus Wasserglas oder Alkoxysilanen (Kieselsäureester $\text{Si}(\text{OR})_4$) hergestellt werden. Die Sol-Gel-Synthese aus Alkoxysilanen ist von diesen Methoden am besten kontrollierbar und besonders variabel. Sie ist die Basis für die modernen, extrem festen Industriekeramiken und für anorganisch-organische Hybridmaterialien und –beschichtungen. Unter geeigneten Reaktionsbedingungen können Sole äußerst monodisperser, submikroskopischer Silikapartikel erhalten werden, die für die Herstellung kolloidaler Kristalle geeignet sind.¹⁴⁰⁻¹⁴⁵

3.1.1.1 Sole, Gele und Partikel

Die Sol-Gel-Verfahren ausgehend von meist alkoholischen Alkoxysilan-Lösungen liefern primär Sole von nano- bis submikroskopischen SiO_2 -Partikeln, die sekundär zu Gelen aggregieren. Abb. 3.1 gibt einen Überblick über den Gesamtprozess. Aus der Lösung des Alkoxysilans wird durch Hydrolyse Kieselsäure H_4SiO_4 freigesetzt. Diese kondensiert über oligomere Zwischenstufen zu Polykieselsäuren.¹⁴⁶⁻¹⁴⁸

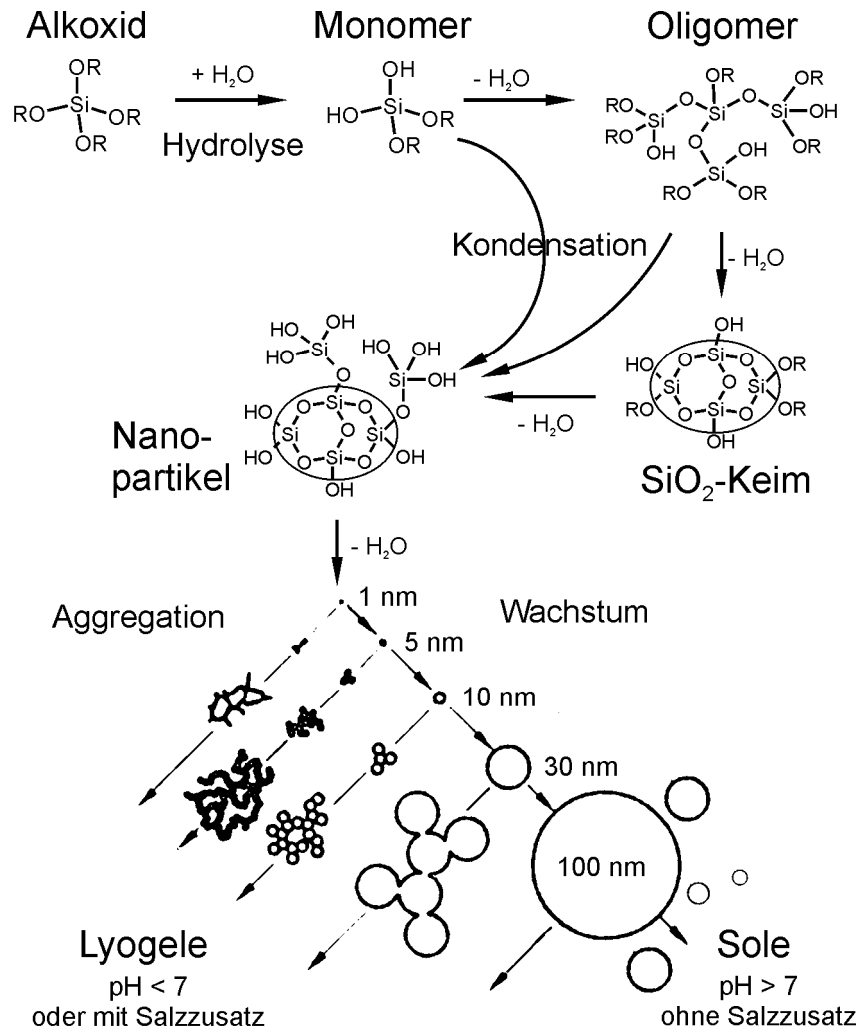


Abb. 3.1. Entstehen von Silika-Solen und -Lyogelen durch Hydrolyse von Alkoxysilanen und Kondensation der Kieselsäuren: Partikelbildung, Wachstum und Aggregation nach Ref. 149

Dabei laufen kettenverlängernde, kettenschließende und kettenverzweigende Reaktionen in ungeordneter Folge ab. Es bilden sich amorphe, uneinheitlich gebaute Polymere, die sich durch intramolekulare Kondensation zu SiO_2 -Keimen kompaktieren. Diese vergrößern sich durch Aufwachsen von Monomeren und Oligomeren zu Nanopartikeln, die sich dann entweder zu fraktalen Nanogel-Netzwerken (Lyogele) zusammenfinden oder zu größeren Partikeln mit Durchmessern von 0,1–1 μm weiterwachsen.

Die Reaktion kann basisch oder sauer katalysiert werden. Gele bilden sich bevorzugt in Solen mit hoher Kieselsäurekonzentration und niedrigem pH-Wert oder in basischem Milieu in Anwesenheit von Salzen. Im Säuren entstehen sogenannte Polymergele, die aus viel feineren Strängen bestehen als die

sogenannten Kolloidgele, die von kompakteren Clustern im Basischen aufgebaut werden, wo die Kondensation der Kieselsäure schneller und stärker vernetzend fortschreitet (Abb. 3.2).¹⁵⁰⁻¹⁵⁹

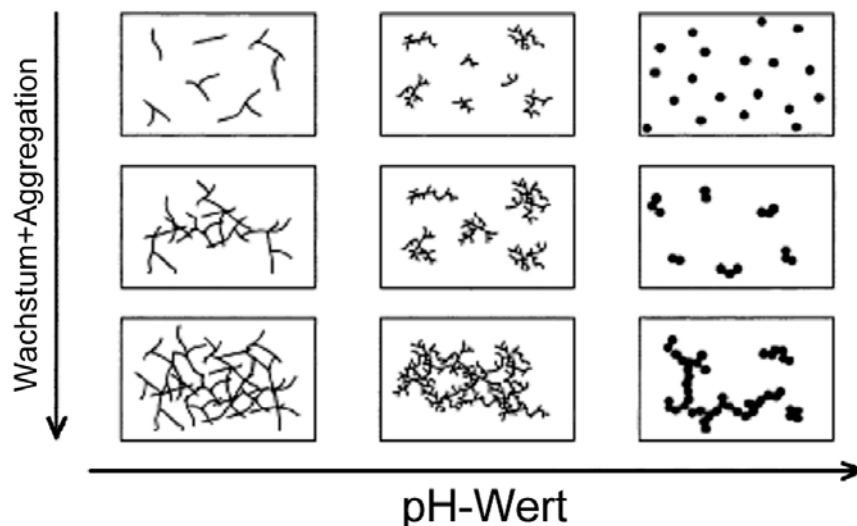


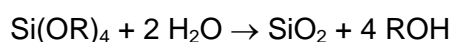
Abb. 3.2. Einfluss des pH-Wertes auf die Morphologie der Produkte aus Sol-Gel Reaktionen der Alkoxysilane nach Ref. 160

Kolloidal stabile Sole kompakter Silikapartikel entstehen bei hohem pH-Wert und niedriger Kieselsäurekonzentration. Die teilweise Deprotonierung der Kieselsäure erzeugt auf den Partikeln negative Ladungen, die durch elektrostatische Abstoßung die kolloidale Stabilität gewährleisten.

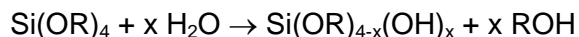
Um monodisperse, submikroskopische Partikel (auch Perlen genannt) zu erhalten, muss nicht nur die Aggregation zum Gel vermieden, sondern auch die Bildung und das Wachstum der Partikel speziell gesteuert werden. Nachdem Kolbe erstmals das Entstehen monodisperser Silikapartikel in Mischungen von Tetraethoxysilan (TEOS), Alkohol, Wasser und Ammoniak entdeckt hatte,¹⁶¹ war es Stöber, der 1968 in einem wegweisenden Artikel die Reaktionsbedingungen beschrieb, unter denen die Umsetzung von Alkoxysilanen zu hervorragend monodispersen, submikroskopischen Kugelpartikeln führt. Das Verfahren trägt bis heute seinen Namen.⁴¹

3.1.1.2 Stöber-Prozess

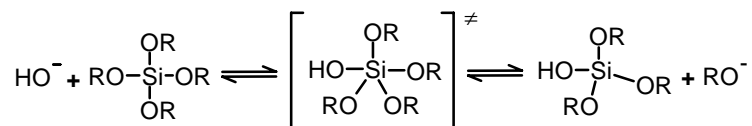
Die Reaktion des Alkoxysilans $\text{Si}(\text{OR})_4$ wird stöchiometrisch beschrieben durch:



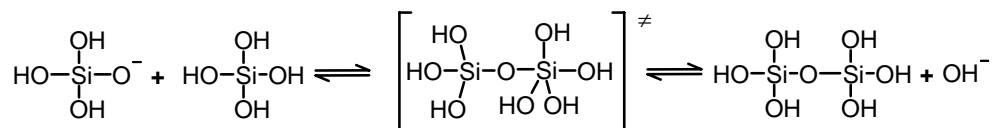
Meistens wird im Stöber-Prozess jedoch ein hoher Wasserüberschuss eingesetzt. Das Alkoxysilan, oft TEOS, wird in alkoholischer Lösung, vorzugsweise in Ethanol, mit dem Wasser und dem basischen Katalysator Ammoniak umgesetzt. Im basischen Milieu wird die schrittweise Hydrolyse des Alkoxysilans



durch Angriff des Nukleophils OH^- gemäß



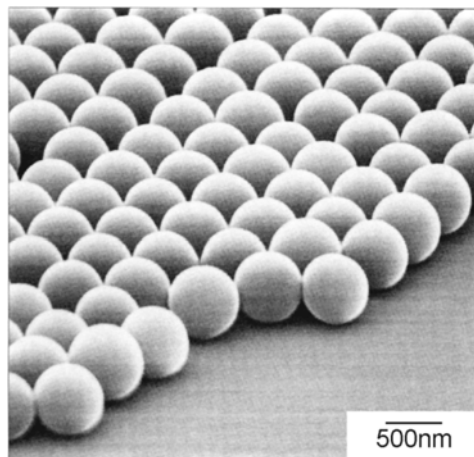
und die Kondensation durch Angriff einer deprotonierten Silanolgruppe gemäß



an das zentrale Siliziumatom eingeleitet. Für beide Reaktionen wird ein $\text{S}_\text{N}2$ -Mechanismus angenommen.^{146,148,162,163} Der in Ref. 164 postulierte pentavalente Übergangszustand der Hydrolyse wurde für Tetramethoxysilan bestätigt.¹⁶⁵ Beide Reaktionsschritte sind reversibel. Vor allem beim ersten ist die Rückreaktion merklich.¹⁶⁶ Unter typischen Bedingungen des Stöber-Prozesses erwies sich die Kondensationsreaktion als mindestens dreimal schneller als die Hydrolyse.¹⁶⁷⁻¹⁶⁹

Die Bildung der Partikel aus den Kieselsäureoligomeren verläuft außerordentlich kontrolliert in einer Sequenz eines kurzen Keimbildungs- und eines langen Wachstumsstadiums. Unter diesen Bedingungen führt das Wachstum nach Modellrechnungen von Overbeek verlässlich zu sehr engen Verteilungen der Partikelgröße.^{170,171}

Abb. 3.3. REM-Aufnahme von industriell hergestellten Stöber-Silikapartikeln (Monosphere 500, Merck KgaA)



In Abb. 3.3 werden monodisperse SiO_2 -Partikel gezeigt, die von Merck KgaA (Darmstadt) produziert werden, wo der Stöber-Prozess industrialisiert wurde.

Das Modell von LaMer nennt zwei Voraussetzungen für die Abfolge einer frühen Keimbildung und eines langen Wachstums. Erstens muss das Sol im Frühstadium der Kondensation kurzzeitig an Kieselsäureoligomeren übersättigt werden (nucleation burst), so dass Silikakeime entstehen. Zweitens muss dieser Nukleationsprozess die Übersättigung an Oligomeren wieder beseitigen, so dass das System fortan bei unterkritischer Silankonzentration weiter reagiert. Damit wird erreicht, dass die vorhandenen Keime stetig wachsen, aber keine neuen Keime mehr entstehen.^{172,173}

Die Gültigkeit des LaMer-Modells für den Stöber-Prozess ist vielfach analysiert und auch kritisiert worden.^{167-169,174-178} Überwiegend wird heute anerkannt, dass nach einem frühen Stadium, in dem das Wachstum vor allem durch kontrollierte Aggregation kleiner Partikel erfolgt, die Zahl der Partikel konstant bleibt und sie, wie von LaMer gefordert, ebenmäßig durch Monomieranlagerung zu monodispersen Kugeln heranwachsen.¹⁷⁹⁻¹⁸¹ Leider erklärt dies aber die Stöber-Partikel noch nicht ganz. Plötzliche Keimbildung kann bei vielen chemischen und physikalischen Prozessen durch Übersättigung herbeigeführt werden. Dabei entstehen aber in der Regel viele Keime. Es bleibt bisher eine Kunst des trial-and-error, die Bedingungen zu finden, unter denen ein plötzlicher Nukleierungsprozess nur sehr wenige Keime freisetzt, die dann langsam zu monodispersen, submikroskopischen Kugeln heranwachsen.

Zwei spezifische Vorteile der Siliziums können allerdings erklären, warum der Stöber-Prozess beim Silika gelingt, aber nicht unmittelbar auf einfache Alkoxide anderer Metalle wie Aluminium, Titan oder Zirkonium übertragen werden kann: Zum Einen sind die Kolloide der Silikapartikel im Reaktionsmedium in einem weiten Partikelgrößenbereich sehr stabil. Zum Anderen verlaufen die Hydrolyse und die Kondensation der Alkoxysilane langsam, auf der Skala von Stunden. Das so entscheidende, frühe Keimbildungsstadium kann deshalb gut kontrolliert werden. Die Geschwindigkeit von Hydrolyse und Kondensation wird vom nukleophilen Angriff auf das Metallzentrum der Alkoxide bestimmt.^{148,182} Beim Silizium ist die Metall-Sauerstoff-Bindung wegen der höheren Elektronegativität weniger polar als bei Aluminium, Titan und Zirkonium. Außerdem bleibt Silizium in Alkoxysilanen auch in Gegenwart von Wasser vorwiegend tetrakoordiniert, während die Metallatome der anderen Alkoxide ihre Koordination spontan erweitern. Hydrolyse und Kondensation der Alkoxysilane müssen deshalb sauer oder basisch katalysiert werden, während die Al-, Zr- und Ti-Alkoxide schon in reinem Wasser spontan hydrolysieren und zu unkontrolliert aggregierenden Niederschlägen kondensieren.^{141,183-185}

Der Einfluß verschiedener Parameter auf den Stöber-Prozess ist intensiv empirisch untersucht worden.^{41,179,186-189} Die Variablen des Stöber-Prozess sind

- der Alkylrest R des Alkoxysilans $\text{Si}(\text{OR})_4$,
- der als Lösemittel dienende Alkohol, der oft dem Alkoholat im Silan entspricht,
- die Reaktionstemperatur,
- die Konzentration $c_{\text{Si}(\text{OR})_4}$ des Alkoxids $\text{Si}(\text{OR})_4$ in der Ansatzlösung, die meistens nicht als solche, sondern in Form des Feststoffgehaltes charakterisiert wird, der den Massegehalt w_{SiO_2} des SiO_2 im entstehenden Sol angibt:

$$w_{\text{SiO}_2} = \frac{m_{\text{SiO}_2}}{V} \quad 3.1$$

- das Molverhältnis $x_{\text{H}_2\text{O}}$ des hydrolysierenden Wassers und des Silans,

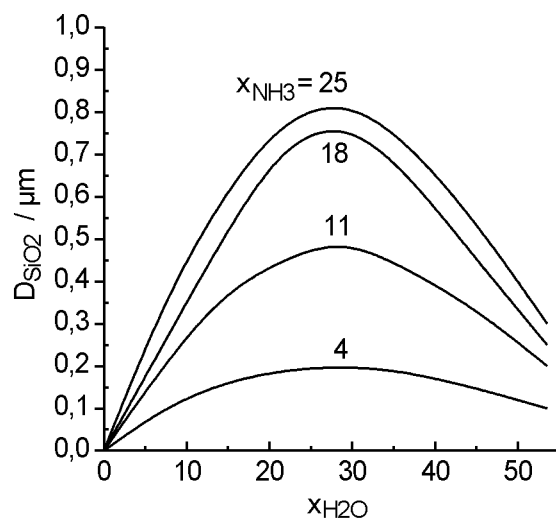
$$x_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{n_{\text{H}_2\text{O}}}{n_{\text{Si}}} \quad 3.2$$

- das Molverhältnis x_{NH_3} des Ammoniaks, der als Base und Katalysator dient, und des Silans.

$$x_{\text{NH}_3} = \frac{n_{\text{NH}_3}}{n_{\text{Si}}} \quad 3.3$$

In typischen Stöber-Rezepten liegen der Wasser- und Ammoniakgehalt in den Bereichen $7,5 < x_{\text{H}_2\text{O}} < 130$ und $0,2 < x_{\text{NH}_3} < 42$.¹⁷⁹ Mit diesen Parametern kann vor allem der Partikeldurchmesser D in weiten Grenzen variiert werden. Wie Abb. 3.4 zeigt, wächst er stetig mit steigendem Ammoniakgehalt (x_{NH_3}) und durchläuft mit zunehmendem Wasserüberschuss ($x_{\text{H}_2\text{O}} > 2$) ein Maximum.

Abb. 3.4. Stöber-Prozess mit 0,28 mol/L TEOS in Ethanol bei Raumtemperatur: Einfluss der Molverhältnisse $x_{\text{H}_2\text{O}}$ und x_{NH_3} , auf den erzielten Partikeldurchmesser D_{SiO_2} . (nach Ref. 41).



Mit der Zunahme der Kettenlänge des Alkylrestes R erhöht sich die erzielbare Partikelgröße. Die Hydrolyse der Alkoxysilane verlangsamt sich von R = Methyl bis R = Pentyl, weshalb in dieser Abfolge das Partikelwachstum gegenüber der Keimbildung gefördert wird, so dass in typischen Stöber-Rezepten aus dem Tetramethoxysilan SiO₂-Kugeln mit Durchmessern $D < 100$ nm, aus Tetrapentoxysilan aber bis $D \approx 1$ µm erhalten werden. Auch der Austausch des Lösemittels erhöht in der Abfolge Methanol – Ethanol – Isopropanol – n-Butanol die Partikelgröße. Der Stöber-Prozess wird meist bei Raumtemperatur durchgeführt. Bei höherer Temperatur werden kleinere Partikel gebildet.

Monodisperse Produkte konnten bisher mit Durchmessern $100 \text{ nm} < D < 800 \text{ nm}$ erzeugt werden.^{41,190} Als monodispers gelten Partikel, bei denen die Polydispersität σ einen Mindestgrenzwert σ_{mono} unterschreitet, für den oft 5% gewählt wird:

$$\sigma = \frac{\sqrt{\Delta D^2}}{D} \quad \sigma_{\text{mono}} = 5\% \quad 3.4$$

Die nanoskopischen Keime (Durchmesser $D < 20$ nm) sowie kleine Partikel mit $D < 100$ nm sind noch merklich polydispers. Wie schon erwähnt,^{170,171} ist das Partikelwachstum aber selbstschärfend: Die Größenverteilung wird während des Wachstums der SiO₂-Partikel immer enger. Die Polydispersität nimmt bei Reaktionskontrolle des Wachstums invers linear und bei Diffusionskontrolle invers quadratisch ab:^{180,175,191}

$$\sigma_{\text{Reaktion}} \propto 1/D \quad \sigma_{\text{Diffusion}} \propto 1/D^2 \quad 3.5, 3.6$$

Partikel mit Durchmessern von 100-500 nm sind deshalb leicht in guter Monodispersität herstellbar. Bei SiO₂-Partikeln mit Durchmessern $D > 500$ nm entstehen aber zunehmend und schwer unterdrückbar Sekundärnukleate, die zum Endprodukt kleinere Partikel beisteuern und dadurch die Monodispersität verderben.¹⁹²

Stöber-Silikapartikel können im Batchverfahren erzeugt werden. Vorzuziehen sind aber andere Verfahrensvarianten. Vor allem größere Partikel können erzeugt werden, wenn der Stöber-Prozess von Saatkeimen gestartet wird^{89,180,193} und das Wachstum in einer Reihe konsekutiver Stufen¹⁹⁴ oder mit einer semikontinuierlichen Zudosierung von Alkoxysilan^{195,196} bis zur gewünschten Partikelgröße ausgedehnt wird (Abb. 3.5). Beide Methoden erlauben es, bei einer niedrigen stationären Alkoxidkonzentration einen hohen Größenzuwachs zu erzielen.

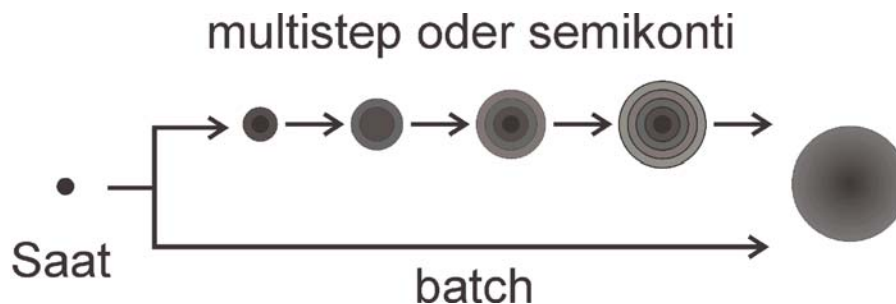


Abb. 3.5. Verfahrensvarianten des Stöber-Prozesses

Die SiO_2 -Partikel aus dem Stöber-Prozess zeigen keine Kristallinität, sondern sind röntgenamorph. Die Idealformel SiO_2 wird nie ganz erreicht. ^{29}Si -NMR-Messungen belegten, dass die Kondensation unvollständig bleibt. Nur etwa 60% der Siliziumatome sind vierfach vernetzt.¹⁹⁷ Die Partikel enthalten neben restlichen Alkoxy- vor allem Silanol-Funktionen SiOH . Auf der Oberfläche herrschen die SiOH -Funktionen vor, für deren Konzentration $4,6 \text{ OH/nm}^2$ gemessen wurde.^{198,199} Bei $\text{pH} > 3$ tragen die Partikel wegen der Deprotonierung von Silanolgruppen negative Ladungen.²⁰⁰

Die Partikel sind zudem immer etwas porös und schließen Wasser, Ethanol und Ammoniak ein. Die Porosität nimmt in den Partikeln von innen nach außen ab und wird deshalb mit wachsender Partikelgröße geringer.^{201,202} Die Literaturwerte für die Dichte und den Brechungsindex nicht kalzinierter Stöber-Silikapartikel variieren deshalb innerhalb $1,6 \leq \rho \leq 2,1 \text{ g/cm}^3$ und $1,42 < n < 1,45$, verglichen mit $2,2 < \rho < 2,25 \text{ g/cm}^3$ und $n = 1,45$ für nicht poröses, amorphes SiO_2 sowie $\rho = 2,65 \text{ g/cm}^3$ und $n = 1,55$ für Quarz.^{140,174,179,197,203-208}

Die innere Porosität und eine Oberflächenrauigkeit im Nanometer-Bereich führen je nach Mess- oder Berechnungsmethode zu extrem verschiedenen Werten für die Oberfläche der Silikapartikel.²⁰⁹ Oft wird die Oberfläche geometrisch als glatte Fläche berechnet oder mit dem allgemein anerkannten BET-Verfahren bestimmt. Dabei ergeben sich durchaus um den Faktor 2-3 verschiedene Werte.^{205,210} Diese Unsicherheit stört, weil sie die Angabe eines Belegungsgrads von Oberflächenreagenzien erschwert. Im folgenden Abschnitt wird dieser Punkt wieder angesprochen.

3.1.1.3 Silanisierung

Silikapartikel sind oberflächlich mit Si-O-Si-Brücken, vor allem aber mit SiOH -Funktionen besetzt, derentwegen sie sehr polar und deshalb mit vielen Medien inkompatibel sind. Die SiOH -Funktionen destabilisieren die Partikel zudem, weil sie Partikelaggregation und Gelierung in Gang setzen können.

Diese Probleme sind nicht auf die Stöber-Partikel beschränkt, sondern stören auch bei anderen oxidischen Oberflächen in Dispersionen.

Um die Oberflächenenergie von SiO_2 -Partikeln zu verändern oder spezielle funktionelle Gruppen anzulagern, werden sie oft in Dispersion mit Organoalkoxysilanen $\text{R}''\text{Si}(\text{OR}')_3$ behandelt, deren organischer Rest R'' wegen der unpolaren Si-C-Bindung weitgehend hydrolysestabil ist und eine organische Schutzschicht auf den Partikeloberflächen bildet. Die so bedeckten Partikel nehmen in Flüssigkeiten und Polymeren das Wechselwirkungsverhalten der organischen Hülle an. Man kann deshalb die Dispergierbarkeit der Partikel in verschiedenen Medien über die Wahl des Alkylrests des Silans steuern. Vielfach werden auch Silane verwendet, deren Alkylreste R'' reaktiven Gruppen tragen, so dass die Außenhülle der funktionalisierten SiO_2 -Partikel an Oberflächenreaktionen teilnehmen kann.^{211,212} Abb. 3.6 zeigt einige industriell relevante Beispiele.

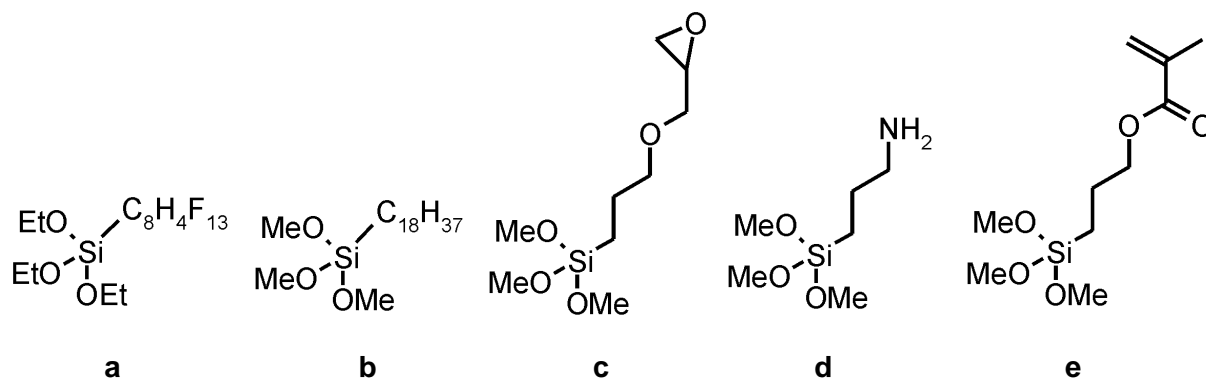


Abb. 3.6. Industriell eingesetzte Organoalkoxysilane: (a) Tridecafluorooctyltriethoxy-; (b) Octadecyltrimethoxy-; (c) Glycidyloxypropyltrimethoxy-, (d) Aminopropyltrimethoxy- und (e) Methacryloxypropyltrimethoxysilan (MEMO).

Hydrophobie kann mit Alkylsilanen (reversed-phase-Kieselgele der Adsorptionschromatographie), Hydrophobie verbunden mit Oleophobie mit Fluoralkylsilanen (Anti-Graffiti und easy-to-clean Ausrüstung von Putzoberflächen) erzeugt werden. Die reaktive Einbindung von Glasfasern in Kunststoffen kann ferner durch Funktionalisierung mit Glycidyl- oder Aminfunktionen (glasfaserverstärkte Epoxidharze) oder mit Methacrylatfunktionen (glasfaserverstärkte Polyester) erzielt werden.²¹³⁻²¹⁵ Letztere Anwendung nutzt aus, dass die Methacrylatfunktion des Methacryloxypropyltrimethoxysilans (MEMO) radikalisch mit anderen Vinylmonomeren copolymerisiert werden kann. Dieser Aspekt wird später wieder aufgegriffen.

Die Alkyltrialkoxysilane hydrolysieren und kondensieren ähnlich schnell wie das Tetraalkoxysilan, weshalb sie unter den Bedingungen des Stöber-Prozess hydrolysiert und auf den Stöber-Partikeln

aufkondensiert werden können.^{216,217} In Abb. 3.7 ist dies für das in dieser Arbeit meist verwendete Methacryloxypropyltrimethylsilan (MEMO) stark vereinfacht dargestellt: Die Hydrolyse der Alkoxygruppen des Organosilans setzt Silanolgruppen frei, die dann mit den Silanolgruppen der Partikeloberfläche kondensieren.

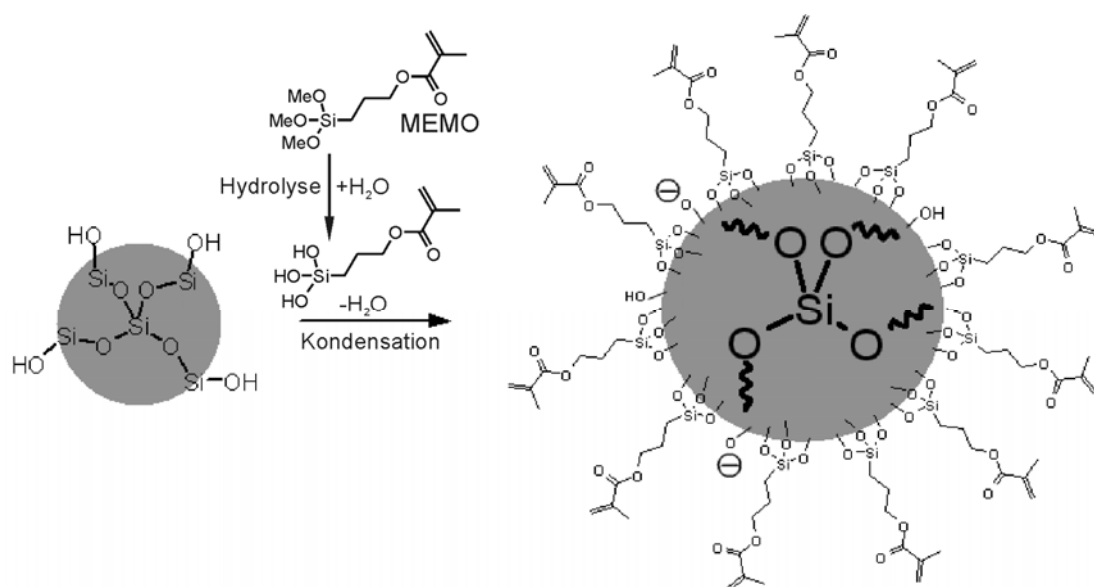


Abb. 3.7. Oberflächenfunktionalisierung von Stöber-SiO₂-Partikeln mit Methacryloxypropyltrimethoxysilan (MEMO)

Modellrechnungen ergaben für den Platzbedarf des MEMO-Moleküls in einer vollständigen Monolage auf einer Oberfläche zwei Grenzfälle: Bei oberflächenparalleler Orientierung des Methacrylrestes, die durch Wasserstoffbrückenbindungen mit Silanolgruppen stabilisiert wird, bedeckt jedes MEMO-Molekül 0,55 nm², bei senkrechter Orientierung nur 0,24 nm².^{218,219}

Mehrere Autoren haben festgestellt, dass MEMO stets nur bis zu einer definierten Maximalmenge auf Silikapartikel aufzieht, was als Indiz für das Erreichen einer vollständigen Bedeckung der Oberfläche gedeutet werden kann. Dabei wurden für den Platzbedarf f_{Sil} eines MEMO-Moleküls auf der Oberfläche leider abhängig von den Reaktionsbedingungen sehr unterschiedliche Werte von $0,13 < f_{\text{Sil}} < 0,87 \text{ nm}^2$ ermittelt.²²⁰⁻²²³ Drei Ursachen führen zur Abweichung des experimentell ermittelten vom theoretisch vorhergesagten Platzbedarf: Die Bestimmung der für MEMO zugänglichen Partikeloberfläche ist unsicher, aus sterischen Gründen können nicht alle Oberflächensilanolgruppen mit dem Silan reagieren und in Nebenreaktionen werden auch Silanoligomere gebildet, die anschließend auf die Oberfläche aufkondensieren können.²¹⁶ Überwiegen diese Oligomere, verdickt sich die MEMO-Schale, was sich auf den errechneten f_{Sil} -Wert auswirkt.²²¹

Diese Situation erschwert die Angabe des Bedeckungsgrads des Silans auf der Silikaoberfläche. Der Bedeckungsgrad ist aber ein sehr informativer Parameter, weil er eine Vorstellung vom Aussehen der silanisierten Oberfläche vermittelt. Die Aussage, eine Silika-Partikelmenge m_{SiO_2} sei von einer Silanmenge m_{Sil} bedeckt worden, ist dagegen nicht informativ. Deshalb wurde aus dem Massenverhältnis $m_{\text{Sil}}/m_{\text{SiO}_2}$ eine Näherung für den Bedeckungsgrad wie folgt berechnet:

$$a_{\text{SiO}_2} = \frac{6}{D\rho_{\text{SiO}_2}} m_{\text{SiO}_2} \quad 3.7$$

und die vom Silan bedeckte Fläche aus dem Platzbedarf f_{Sil} eines Silanmoleküls und seiner Molmasse M_{Sil} (N_L : Loschmidt-Zahl) nach

$$a_{\text{Sil}} = f_{\text{Sil}} \frac{m_{\text{Sil}} N_L}{M_{\text{Sil}}} \quad 3.8$$

Aus dem Verhältnis beider ergibt sich dann der Bedeckungsgrad ℓ_{Sil} :

$$\ell_{\text{Sil}} = \frac{a_{\text{Sil}}}{a_{\text{SiO}_2}} \quad 3.9$$

Dieser Bedeckungsgrad gibt an, wieviele Silan-Monoschichten die Silikaoberflächen tragen. Er wurde in dieser Arbeit aus dem eingesetzten Massenverhältnis $m_{\text{Sil}}/m_{\text{SiO}_2}$ berechnet unter der Annahme eines Platzbedarfs von $f_{\text{Sil}} = 0,2 \text{ nm}^2$, der aus der geometrischen Größe einer $\text{Si}(\text{OH})_3$ -Gruppe abgeschätzt wurde. Die Ergebnisse in Kap. 4 bestätigten diese Abschätzung.

3.1.2 Emulsionspolymerisation

Die radikalische Emulsionspolymerisation zählt zu den ältesten Syntheseverfahren der Polymerchemie. Der Schwerpunkt lag immer bei den elastomeren Polydienlatizes, die überwiegend in die Reifenindustrie gehen. Diene lassen sich wegen zu schnellen Kettenabbruchs mit anderen radikalischen Methoden nicht langkettig polymerisieren. In Emulsion greift aber ein anderer Kettenabbruchprozess, der lange Ketten ermöglicht.

Neben diesem mechanistischen Vorteil hat die Emulsionspolymerisation noch andere Vorteile: Die Polymerisationswärme kann leicht abgeführt werden und die Viskosität der Latizes bleibt umsatzunabhängig gering. Außerdem ist Wasser das umweltfreundlichste und sicherste Lösemittel.^{224,225}

In dieser Liste der Vorteile, die oft zu lesen ist, fehlt ein sehr auffälliger, für diese Arbeit sogar grundsätzlicher: Die bei der Emulsionspolymerisation entstehenden Latizes stellen ebenso wie die Produkte des Stöber-Prozesses Sole monodisperser Kugelpartikeln dar. Diese Unterlassung ist verständlich. Für die Industrie, die kompakte Materialien anzubieten wünscht, sind perfekte Kugelpartikel unwichtig oder sogar hinderlich. Die Partikel in den Latizes sollen bei der Verarbeitung zu Filmen oder 3D-Formkörpern möglichst ihre Identität verlieren und nach Abb. 1.5a zu einer homogenen Masse verschwimmen.

Dieser Standpunkt begann sich erst in den letzten beiden Dekaden zu verändern, als Vorteile kugelförmiger Polymerpartikel mit definierter Größe offenbar wurden, beispielsweise für die Synthese fließfähiger Latizes mit extremen Feststoffgehalten oder für die Anwendung als Schlagzähmodifikatoren.²²⁶⁻²²⁸ Vor allem polymere CS-Partikel mit einem harten Kern und einer weichen Schale traten ins Rampenlicht, die wegen ihrer fließfähigen Schale kompakte Materialien zu bilden vermögen, wobei der harte Kern die Identität der ursprünglichen Kugeln auch im Material noch wahrt.^{55,229,230} Die Synthese solcher CS-Partikel wird in den nächsten Abschnitten diskutiert. Als Basis wird im Folgenden kurz der Ablauf der einfachen Emulsionspolymerisation erläutert. Diese ist wegen ihrer industriellen Bedeutung vielfach untersucht worden. Die Prinzipien sind literaturbekannt und werden deshalb überwiegend nur zitiert.

3.1.2.1 Einfache Latexpartikel

Im einfachsten Fall besteht das System bei Emulsionspolymerisationen nur aus drei Komponenten: einem wasserunlöslichen Monomer, dem Wasser als Dispersionsmittel und einem wasserlöslichen Initiator, dessen Radikale die Polymerisation einleiten. Meist werden noch Emulgatoren zugesetzt, mit denen die Partikelbildung gesteuert und die kolloidale Stabilität der Latizes verbessert werden kann.

In Abb. 3.8 ist das besonders einfache Batch-Verfahren mit einem hydrophoben Monomer und einem Emulgator skizziert. Alle Komponenten werden im Wasser vorgelegt, wobei das Monomer vorwiegend Tröpfchen bildet, in geringerer Menge von den Mizellen des Emulgators aufgenommen wird und in sehr geringer Konzentration im Wasser gelöst wird. Die thermische oder redox-chemische Radikalbildung des Initiators im Wasser startet die Polymerisation. Im Frühstadium der Emulsionspolymerisation, der *Nukleationsphase*, bilden sich ständig neue Partikelkeime, die vom Emulgatorüberschuss stabilisiert werden. Geht dieser Überschuss zur Neige, hört auch die Keimbildung auf. Damit ist eine der Voraussetzungen für monodisperse Partikel erfüllt: Keime entstehen nur in einem

kurzen Anfangsstadium. Die Nukleationsphase muss nicht immer von neuem durchlaufen werden. Sie kann übersprungen werden, indem man von einem separat hergestellten Saatlatex ausgeht, der schon Keimpartikel enthält. Dadurch wird die Produkt Konstanz in Syntheserien erhöht.

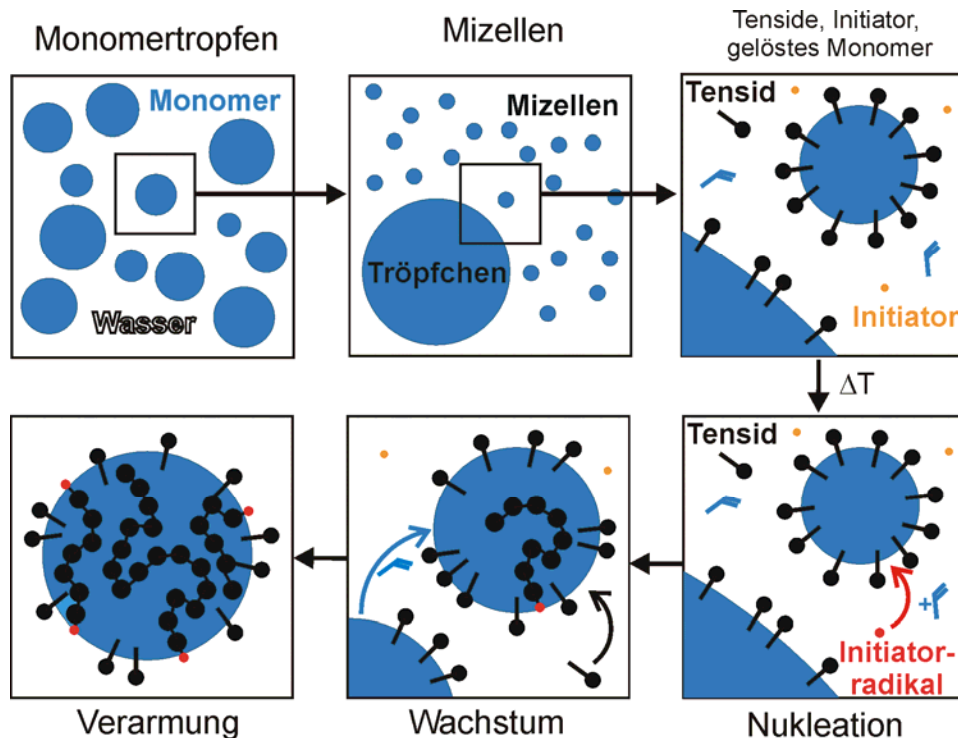


Abb. 3.8. Emulsionspolymerisation mit Emulgatoren im Batch-Verfahren: oben Bestandteile unterschiedlicher Größenordnung im Ansatzgemisch; oben rechts und unten Abfolge der Reaktionsphasen nach Harkins.^{231,232}

In der anschließenden *Wachstumsphase* vergrößern sich die Keime zu nano-, dann submikroskopischen Polymerpartikeln. Der Reaktionsort der Polymerisation sind diese aus Mizellen entstandenen Partikel, die stets von Monomerem gequollen sind. Die Polymerisation läuft unter stationären Bedingungen, weil das Monomere ständig polymerisiert, aber aufgrund des osmotischen Drucks in den Latexpartikeln auch ständig aus den Tröpfchen nachgeliefert wird. Deshalb ist die Polymerisationsrate konstant und das Volumen V der Partikel nimmt zeitlinear zu. Wie bei den Stöber-Partikeln ist dieses Wachstum selbstschärfend (Gl. 3.5, 3.6): Die Partikel werden mit steigendem Durchmesser immer monodisperser.

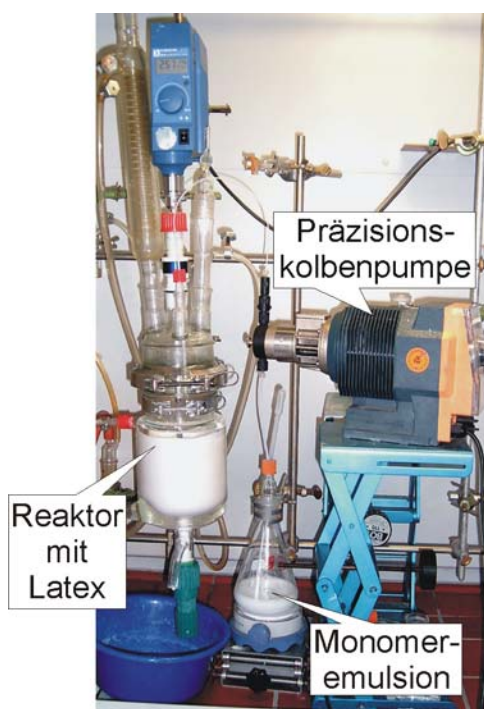
Sind die Monomertropfen verbraucht, polymerisiert in der *Verarmungsphase* noch das im Wasser und in den Partikeln gelöste Monomer aus, bis es ganz verschwunden ist. Diese letzte Phase des Auspolymerisierens kann auch durch ein Abziehen des Restmonomers ersetzt werden.

Dieses Modell von Harkins wurde von Smith und Ewart im Einzelnen modelliert.²³¹⁻²³⁴ Eine wichtige Erweiterung des Modells wurde von Fitch und Tsai formuliert: Außer dem Polymerisationsstart in den

Mizellen (heterogen) wird auch ein Kettenstart im Wasser zugelassen (homogen), der bei den in dieser Arbeit verwendeten (Meth-)Acrylatmonomeren überwiegt.^{235,236} Umfassende Darstellungen dieses heute weitgehend akzeptierten Modells, das noch mehr Nebenreaktionen berücksichtigt und die Kinetik sehr detailliert beschreibt, finden sich in Ref. 237-241.

Das Batch-Verfahren hat den Nachteil, dass das Ausmaß der Wachstumsphase begrenzt ist, so dass sich das selbstschärfende Wachstum nur unvollkommen ausprägen kann. Deshalb empfiehlt sich zur Synthese von monodispersen Partikeln das semikontinuierliche Verfahren, bei dem das Monomere nicht in voller Menge vorgelegt, sondern überwiegend langsam zudosiert wird (Abb. 3.9).

Abb. 3.9. Versuchsaufbau für die Emulsionspolymerisation im starved-feed-Verfahren: Reaktor mit Latex, Präzisionskolbenpumpe und zuzuführende Monomeremulsion.



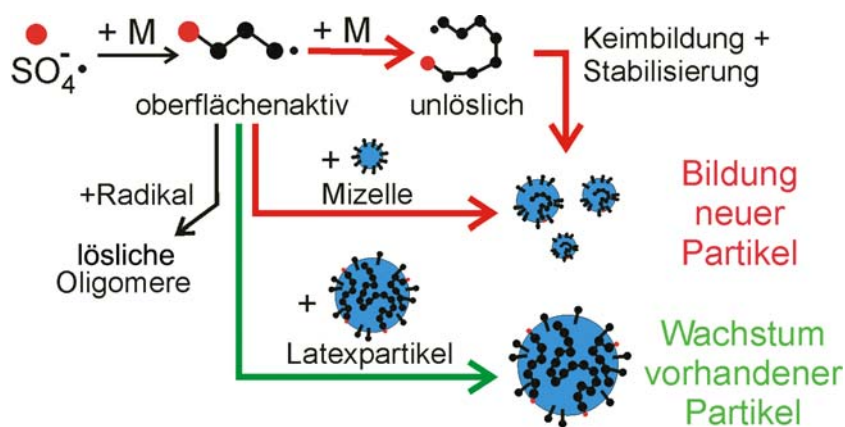
Bei hinreichend langsamem Zutropfen (*starved-feed*-Bedingungen) reichert sich das Monomere nie im System an, sondern wird immer sofort in den Partikeln polymerisiert. Dieses Vorgehen hat zwei günstige Auswirkungen: Erstens dringt das zutropfende Monomer kaum in die Partikel ein, sondern wird immer oberflächennah polymerisiert, so dass das Partikel praktisch in der Schichtreihenfolge einer Zwiebel wächst. Dieser Mechanismus ist bei der im nächsten Abschnitt beschriebenen Synthese von Strukturlatizes von ausschlaggebender Bedeutung. Zweitens sind bei der Synthese von statistischen Copolymerpartikeln die Zusammensetzungen des Monomergemisches und des entstehenden Copolymeren gleich. Das *starved-feed*-Verfahren wurde wegen dieser Merkmale in dieser Arbeit ausschließlich angewandt.

Besonders wichtige Parameter sind die Konzentrationen des Initiators und des Emulgators. Der Initiator steuert die Kettenlänge, während der Emulgator vorrangig zusammen mit den ionischen

Initiatorradikale die kolloidale Stabilität der Partikel bestimmt. Darüber hinaus üben beide aber noch eine weitere entscheidende Funktion aus: Sie regeln in der Nukleationsphase die Zahl der Keime, durch die die endgültige Größe der Partikel festgelegt wird.

Bei der Synthese der monodispersen Polymer- und Hybridpartikel in dieser Arbeit musste zudem auf eine außerordentlich schädliche Nebenreaktion geachtet werden: In der Wachstumsphase der Partikel können sekundäre Keime gebildet werden. Diese Sekundärnukleation führt zu kleineren Partikeln, die die Monodispersität des Produkts zerstören. Der Mechanismus der Sekundärnukleation in Konkurrenz zum Wachstum ist in Abb. 3.10 dargestellt.²⁴¹

Abb. 3.10. Partikelbildung:
Konkurrierende Reaktionen
der Oligoradikale in der
wässrigen Phase (Initiator =
Persulfat, M = Monomer)



Initiatorradikale starten im Wasser mit gelösten Monomermolekülen das Wachstum von Oligomeren, die, wenn ihr Wachstum nicht vorzeitig durch Reaktion mit einem weiteren Radikal abgebrochen wird, ab einer gewissen Kettenlänge oberflächenaktiv werden. Sie können nun in die vorhandenen Latexpartikel eintreten und dort Kettenwachstum oder -abbruch auslösen. Treffen sie nicht rechtzeitig auf ein Latexpartikel, können sie im Wasser zu einer Kettenlänge heran wachsen, bei der sie unlöslich werden und zu neuen Partikelkeimen aggregieren. Falls wegen eines Emulgatorüberschusses auch Mizellen in der wässrigen Phase vorliegen, können sie auch in diese eintreten und dort das Wachstum neuer Partikel auslösen. Nur der Eintritt in die vorhandenen Latexpartikel vermeidet die Partikelneubildung. Um seine Wahrscheinlichkeit gegenüber den anderen Reaktionswegen zu maximieren, müssen die Konzentrationen der Emulgatoren und Monomere in der wässrigen Phase stets gering gehalten werden. Die Konzentration der vorhandenen Partikel sollte dagegen möglichst hoch sein.²⁴² Auch für das Einhalten dieser Bedingungen ist das starved-feed-Verfahren vorteilhaft.

Bei großen Partikeln ($D > 500 \text{ nm}$) ist die Sekundärnukleation aber trotz aller Vorsichtsmaßnahmen oft kaum zu vermeiden.

Eine wichtige Rezeptvariante der Emulsionspolymerisation besteht im Einsatz von difunktionellen Monomeren, die zu einer internen Vernetzung der Latexpartikel führen. Der Mechanismus der

Emulsionspolymerisation wird dadurch nicht prinzipiell verändert. Das Eindringen des Monomeren in die Partikel wird jedoch noch mehr behindert, so dass sich das erwähnte Zwiebelschalenwachstum in vernetzten Partikeln noch mehr ausprägt.

3.1.2.2 Struktur-latexpartikel

In mehrstufigen Emulsionspolymerisationen können mehrphasige Partikel hergestellt werden. Werden nacheinander im gleichen System verschiedene Monomere polymerisiert, führt die vorherrschende Unverträglichkeit der Polymere zur Selbstorganisation: In den Latexpartikeln bilden sich Mikrophasenstrukturen verschiedener Architektur. Bereits mit zwei Polymerphasen kann eine Vielfalt von Partikelarchitekturen hergestellt werden, von denen die wichtigsten in Abb. 3.11 dargestellt sind²⁴³. Gewünscht ist die Kernschale-Architektur (CS) mit einem Kern des Erstopolymeren PA und einer Schale des Zweitpolymeren PB. Das Zweitpolymer kann aber auch mit verminderter Kontaktfläche zum Kern aufwachsen, wobei Janus- oder Himbeerpartikel entstehen, oder in den PA-Kern eindringen und so die Kern-Schale-Rollen umkehren (invers), woraus sowohl Mono- als auch Multikernpartikel resultieren können. Die Frage stellt sich, wie die verschiedenen Typen zustande kommen und wie speziell die CS-Architektur angesteuert werden kann.

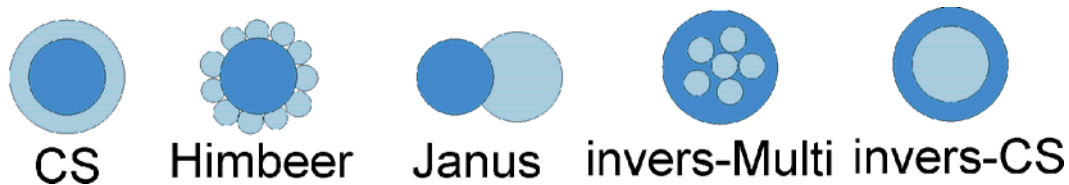


Abb. 3.11. Mikrophasen-Architekturen in Latexpartikeln aus zwei unverträglichen Polymeren PA (dunkel) und PB (hell), die sich bei der Polymerisation eines Zweitmonomeren B im Latex eines Erstopolymeren PA bilden können

Nach einem allgemein akzeptierten Modell wird die Architektur thermodynamisch von den Wechselwirkungen der Polymerphasen PA und PB miteinander und mit dem Wasser kontrolliert, die von den entsprechenden Grenzflächenspannungen σ_{AW} , σ_{BW} und σ_{AB} und den Grenzflächen A_{AW} , A_{BW} , A_{AB} bestimmt werden. Der Unterschied der freien Enthalpie zwischen zwei Partikelarchitekturen i, j beträgt

$$\Delta G_{i,j} = \sum_F \sigma_{F,i} A_{F,i} - \sum_F \sigma_{F,j} A_{F,j} \quad F = AB, AW, BW \quad 3.10$$

Auf Basis dieser Beziehung wurden in der Literatur umfangreiche Berechnungen zur Morphologieentwicklung durchgeführt.²⁴⁴⁻²⁵⁰ Bei der Verwendung solcher Modellrechnungen ist stets zu bedenken, dass die Grenzflächenenergien während der Synthese durch den wechselnden Gehalt an Monomeren,

Emulgatoren, Initiatorionen und Additiven erheblich variieren. Zwar wurde der Einfluss einiger dieser Parameter auf die Thermodynamik und Kinetik der Morphologieentwicklung experimentell und theoretisch untersucht,²⁵⁰⁻²⁵⁸ die in-situ vorliegenden Oberflächenspannungen sind aber trotzdem nur näherungsweise bestimmbar, so dass die Synthese von zweiphasigen Strukturlatizes bis heute nicht zuverlässig berechenbar ist.^{259,260}

Dennoch ist die Abschätzung der zu erwartenden Partikelstrukturen mit Gl. 3.10 bei der Syntheseplanung außerordentlich hilfreich. Die thermodynamisch günstigsten Gleichgewichtsmorphologien können vereinfacht an Verhältnissen der drei Grenzflächenspannungen σ_{AW} , σ_{BW} und σ_{AB} in Form der *Spreitungskoeffizienten*

$$\frac{|\sigma_{BW} - \sigma_{AW}|}{\sigma_{AW}}, \quad \frac{\sigma_{AB}}{\sigma_{BW}} \quad 3.11$$

diskutiert werden, die für die Beschreibung von Systemen aus drei unmischtbaren Flüssigkeiten erstellt und erfolgreich auf Latexmorphologien übertragen wurden.^{258,261-265} Abb. 3.12 ordnet die Gleichgewichtsmorphologien nach der Größe der Spreitungskoeffizienten.

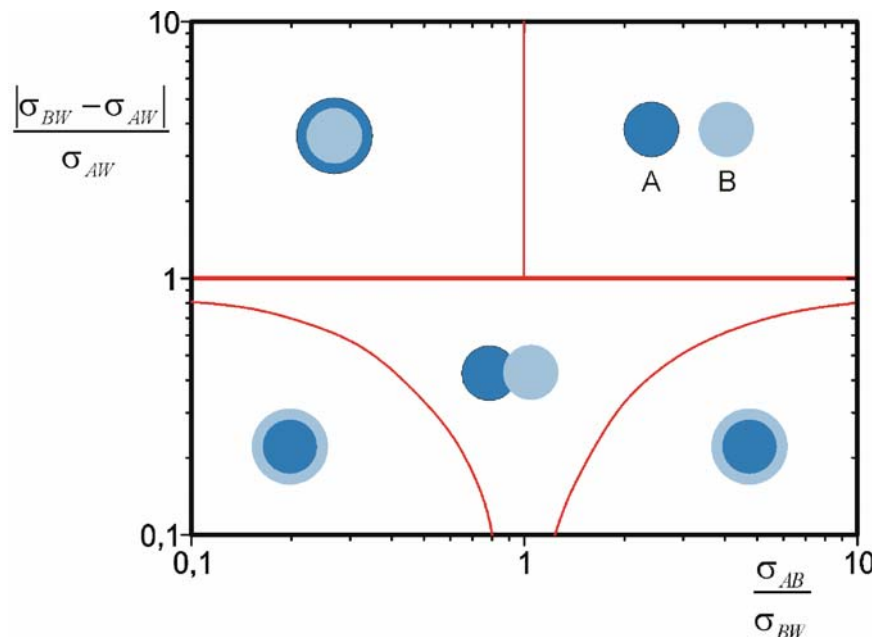


Abb. 3.12. Gleichgewichtsmorphologien von Latexpartikeln aus zwei unverträglichen Polymeren PA und PB in Wasser als Funktion der Spreitungskoeffizienten nach Ref. 258 (Gl. 3.11)

Im Diagramm links gilt $\sigma_{AW}, \sigma_{BW} \gg \sigma_{AB}$, typisch für mehr oder weniger unpolare Polymere. In dieser linken Hälfte sind die meisten Strukturlatizes angesiedelt, überwiegend mit CS-Architektur, wobei das

hydrophilere Polymere nach außen an die Wassergrenzfläche drängt. Bei hochpolaren Erstpolymeren, im Diagramm oben rechts, ist die CS-Architektur dagegen nicht möglich. Stattdessen bildet sich ein Gemisch von einfachen Partikeln. Dieser Fall kann, wie sich später erweisen wird, bei Silika-Polymer-Hybridpartikeln verwirklicht sein (Kap. 3.1.3).

Bei der Architektur links unten im Diagramm ($\sigma_{AW} > \sigma_{BW}$) umhüllt das Zweitpolymer PB als Schale den Kern des Erstpolymeren PA. Diese CS-Partikel PAcsPB sind in dieser Arbeit das Wunschprodukt. Links oben ($\sigma_{AW} > \sigma_{BW}$) findet sich die inverse Architektur, bei der das Zweitpolymer im Erstpartikel Mono- oder Multikerne aufbaut. Sind die beiden Polymere ähnlich hydrophil ($\sigma_{AW} \cong \sigma_{BW}$), bilden sich auch Januspartikel aus zwei verbundenen Kernen und verwandte Typen wie die in Abb. 3.11 skizzierte Himbeer-Architektur.

Die inverse CS-Architektur kann ausgeschlossen werden, indem das Eindringen des Zweitmonomeren in den Kern des Erstpolymeren kinetisch unterbunden wird. Dies kann unter starved-feed-Bedingungen geschehen, indem die PA-Kerne unter ihrer Glas temperatur gehalten werden. Noch sicherer ist, die PA-Partikel zu vernetzen. Hochvernetzte PA-Kerne nehmen überhaupt kein Monomer B mehr auf. Deshalb wurde in dieser Arbeit ausschließlich mit solchen Kernen gearbeitet.

Die anderen in Abb. 3.11a und 3.12 verzeichneten Fälle werden am ehesten verhindert, wenn die Grenzflächenspannung σ_{AB} minimiert wird ($\sigma_{AB} \rightarrow 0$): Die Oberfläche der Kerne muss dem Schalenpolymeren möglichst ähneln. Sind PA und PB dafür zu verschieden, muss der Kern mit einer dem Schalenpolymeren ähnlicheren monomeren oder polymeren Haut überzogen werden.

Ein wichtiges Kennzeichen dieses Modells ist, dass es ohne spezielle Bindungen zwischen dem Kern und der Schale auskommt. Die CS-Architektur kann in der Emulsionspolymerisation entstehen, ohne dass der Kern und die Schale miteinander verknüpft sind. Verknüpfungen können aber eingeführt werden, wenn dies wünschenswert erscheint. In dieser Arbeit war das der Fall, weil erst eine möglichst effiziente Pfropfung zwischen dem Kern und der Schale die kolloidal-kristalline Ordnung der Opale ermöglicht. Ein fester Zusammenhalt von Kern und Schale ist bei den CS-Partikeln, die für Opalfime nach dem Verfahren der Schmelzescherung (Abb. 1.9b) taugen sollen, unabdingbar. Für diese Technik müssen Kern und Schale auch in der Schmelze miteinander verknüpft bleiben, weil sich die Kerne sonst frei in der Schmelze der Schalen bewegen können, woraus Unordnung resultiert. Deshalb wurde auf Pfropfung Wert gelegt.

Für die Pfropfung von Polyacrylatschalen auf vernetzte PS-Kerne wurde in früheren Arbeiten eine Strategie entwickelt, die einen besonders hohen Pfropfgrad ergab. Die PS-Kerne wurden zunächst mit einer dünnen, mit Allylmethacrylat (ALMA) vernetzten PMMA-Schale umgeben, auf die dann die PEA-Schale gepfropft wurde.²⁶⁶ Diese Partikel, deren Architektur in Abb. 3.13 dargestellt ist, werden

im folgenden als $C_I S$ -Partikel (core-interlayer-shell) bezeichnet, um sie von den einfachen CS-Partikeln zu unterscheiden.

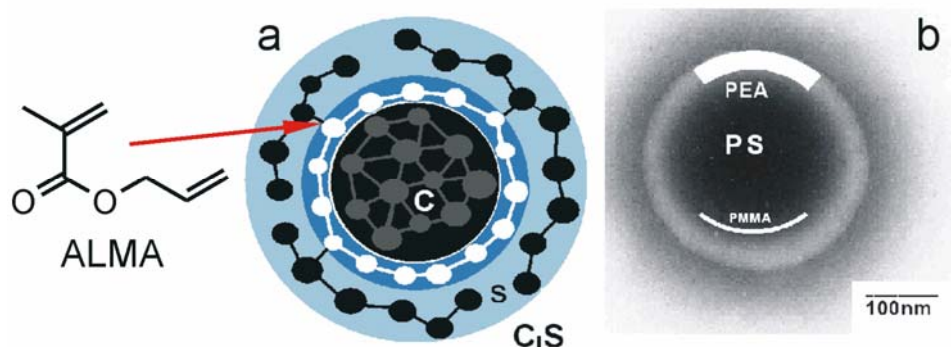


Abb. 3.13. $C_I S$ -Partikel mit gepfropfter Schale: (a) Schema; (b) TEM-Aufnahme aus Ref. 267.

Dem Comonomer ALMA in der Zwischenschicht kommt eine Doppelrolle als Vernetzer und Pfropfanker zu. ALMA verfügt über zwei Doppelbindungen verschiedener Reaktivität (Abb. 3.13a): Die Methacryldoppelbindung ist aktiviert, weshalb ALMA bei Polymerisationen mit ähnlich aktivierten Monomeren wie MMA in die Ketten eingebaut wird. Die allylische Doppelbindung ist weniger reaktiv und reagiert deshalb seltener und unvollständig, aber für eine Vernetzung in der Regel ausreichend. Die übrigbleibenden Allyldoppelbindungen des ALMA in der Zwischenschicht dienen dann als Pfropfanker für die Ketten der Außenschale.^{268,269} Partikel mit der $C_I S$ -Architektur in Abb. 3.13 lieferten durchweg Opalfilme sehr guter Qualität. Das $C_I S$ -Prinzip wurde deshalb in dieser Arbeit auf die Silika-Polymer-Hybridpartikel übertragen. Dabei wurden die Erfahrungen genutzt, die zuvor bei den Polymerpartikeln mit verschiedenen C:I:S-Verhältnissen gemacht worden waren. Der immobile Kern C_I einschließlich der Zwischenschicht soll danach im Bereich von $45 < C_I < 60$ Vol.% liegen. Bei größeren Anteilen wird die Schale so dünn, dass keine porenfreien Filme mehr erzeugt werden können. Bei kleineren Anteilen sinkt der Pfropfgrad der Schale unverhältnismäßig. Das C:I-Verhältnis soll möglichst groß sein, weil der optische Kontrast vom hochbrechenden Kern abhängt. Deshalb soll die Zwischenschicht möglichst dünn sein.

Als Grundlage für die Emulsionspolymerisationen, mit denen in dieser Arbeit Zwischenschichten und Außenschalen auf Silikapartikel gebracht wurden, wird im folgenden die Synthese von CS-Partikeln aus PMMA beschrieben, die aus einer gepfropften PMMA-Schale auf einem vernetzten PMMA-Kern bestehen. Diese Rezeptur, in der die Art und Menge der Emulgatoren, die Menge des Initiators und die Zutropfgeschwindigkeit der Monomeremulsionen optimiert wurde, diente später als Basisrezeptur für die weitere Entwicklung.

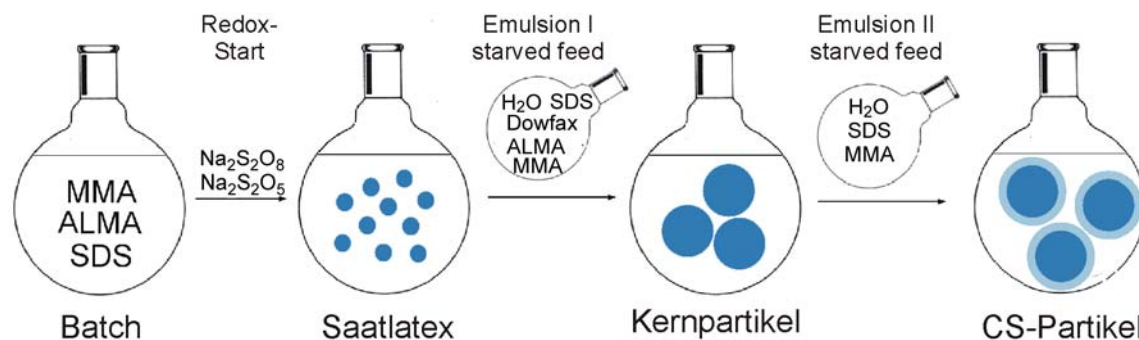


Abb. 3.14. Syntheseschritte der Emulsionspolymerisation von CS-Partikeln aus einem vernetzten PMMA-Kern und einer gefropften PMMA Schale

Der Ablauf der Synthese ist schematisch in Abb. 3.14 dargestellt. Eine kalte (4°C) Emulsion aus Wasser, MMA, ALMA und den Emulgatoren Natriumdodecylsulfat (SDS) oder Triton x405 wird in einem vorgeheizten Reaktor (75°C) vorgelegt, worauf sofort der Redox-Initiator aus Persulfat und Disulfid zugesetzt wird. Dem so entstehenden Saatlatex wird durch eine Präzisionskolbenpumpe die Emulsion I aus Wasser, MMA, dem Vernetzer ALMA und einer Emulgatormischung aus SDS und dem Cotensid Disulfonat Dowfax 2A1 (Abb. 3.15) zudosiert. Das Cotensid verhindert Ablagerungen an den Gefäßwänden. Die Dosierate wird so geregelt, dass das Monomer im Reaktor stets vollständig durch die Polymerisation verbraucht wird, so dass starved-feed Bedingungen herrschen. Das entstehende Polymere wächst auf die Saatpartikel auf. Die mitdosierten Emulgatoren stabilisieren die wachsenden Latexpartikel. Als Standard wurde in den Emulsionen mit 0,3–0,4 Gew.% Emulgator pro Monomer gearbeitet. Mit dieser Menge wurde eine ausreichende kolloidale Stabilität der Partikel gegen Koagulation erreicht, ohne dass die Sekundärnukleation merklich gefördert wurde. Dann wird die Emulsion II aus Wasser, MMA und SDS wiederum unter starved-feed-Bedingungen zugefüttert, wobei die nichtvernetzte Polymerschale entsteht.

Nach dem Ende der Zugabe jeder Emulsion wird eine Nachreaktionszeit von 60 min zugelassen, um die Polymerisation zu vervollkommen. Nach vollständiger Abreaktion weist der Latex nur noch einen schwachen Monomergeruch auf und Opalschichten trocknen bei 60°C ohne Anzeichen von Verfilmung.

Die gewünschte Partikelgröße wird über die Keimzahl, die über die Emulgatorkonzentration gesteuert wird, bei konstanter Gesamtmonomermenge eingestellt. Mit SDS entstanden mehr Keime als mit dem nichtionischen Emulgator Triton X405, das für große Partikel vorgezogen wurde. Den Strukturformeln in Abb. 3.15 ist der große Unterschied zwischen den beiden Emulgatoren anzusehen: Beide haben ähnliche hydrophobe Schwänze, aber SDS einen kleinen ionischen Kopf, während Triton X405 eine lange, oligomere Ethylenoxidkette als hydrophilen Kopf trägt. Die sterische Abschirmung des Triton X405 gegenüber Wasser ist entsprechend wirksamer.

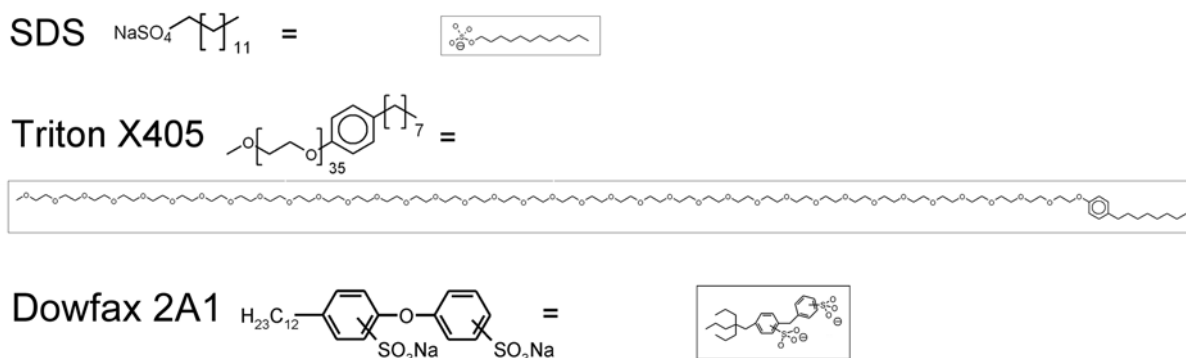


Abb. 3.15. In der Basisrezeptur der Emulsionspolymerisation verwendete Emulgatoren

Bei gleicher Massenkonzentration wurden mit Triton fast doppelt so große Partikel erzeugt als mit SDS. Partikelgrößen dazwischen wurden durch Mischen der beiden Emulgatoren in der Keimstufe erhalten. Der Feststoffgehalt betrug ungefähr 1 Gew.% nach der Keimstufe und erhöhte sich durch die Zudosierung der Monomere auf 16 Gew.% nach der Polymerisation der Kerne und 22 Gew.% am Ende der Reaktion. Die optimierte Synthese lieferte monodisperse Partikel, die sehr gut für die Herstellung von Opalschichten durch Dispersionstrocknung geeignet waren, wie die UV/vis Spektren in Abb. 2.9a und 2.10a belegen.

3.1.3 Silika-Polymer Hybridpartikel

Beim Übergang von Polymer-Polymer- zu Silika-Polymer-CS-Partikeln ändern sich die Verhältnisse insofern drastisch, als Silika-Kerne viel polarer sind als die im vorigen Abschnitt diskutierten Polymerkerne. Sie ähneln wegen ihrer mit Silanolgruppen und -anionen besetzten Oberfläche in ihren Wechselwirkungen mehr dem Wasser als dem Polymeren, das als Schale aufwachsen soll. Man befindet sich deshalb in Abb. 3.12 rechts oben, wo vorausgesagt wird, dass das Polymere seine eigenen Partikel bilden wird, ohne sich um die Silikakerne zu kümmern. Dies wurde in der Literatur bestätigt.²²³ Die Strategie liegt nahe, die Silikakerne oberflächlich zu hydrophobisieren, zum Beispiel wie in Kap. 3.1.1.3 mit Organoalkoxysilanen, so dass sie sich in ihren Wechselwirkungen den unpolaren Polymeren annähern. Silika-Polymer-Hybridpartikel mit hydrophobisierten Silikakernen sollten wie die Polymer-Polymer-CS-Partikel in Abb. 3.12 unten links angesiedelt sein und deshalb in der Emulsionspolymerisation eine Kernschale-Architektur annehmen. In Kap. 4 wird demonstriert, dass diese Strategie tatsächlich zum Erfolg führt.

In der Literatur zu anorganisch-polymeren Hybriden finden sich aber vorwiegend Arbeiten, in denen die Kernschale-Architektur mit Hilfe von speziellen sekundären oder primären Bindungen angestrebt wurde. Im Folgenden wird die Literaturlage referiert. Einen Gesamtüberblick gibt Ref. 270.

Häufig finden sich Pfropfverfahren in organischen Medien: Auf der Oberfläche der Kernpartikel wurden reaktive Gruppen verankert, von denen ausgehend Polymerketten wachsen oder an die sie anbinden können. Ein bekannter Spezialfall ist die Merrifield-Synthese, in der auf chlormethylierten, vernetzten PS-Partikeln Polypeptidketten aufwachsen. Diese Synthesemethode wurde vielfach auf SiO_2 - und andere anorganische Kernpartikel übertragen.²⁷¹ Auch viele andere Polyreaktionen in organische Medien wurden zur Pfropfung herangezogen. Die Literatur nennt Beispiele für Polykondensations- und Polyadditionsreaktionen und für die anionische, kationische oder kontrolliert radikalische Polymerisation nach dem RAFT- oder ATRP-Verfahren.²⁷²⁻²⁷⁸

Bei den eleganten radikalischen Verfahren wächst das Polymer beim Pfropfen büstenartig auf. Als Beispiel zeigt Abb. 3.16a die Synthese einer ATRP-Schale. Ihr Nachteil ist, dass, da alle Schalenketten aufgepfropft sind, die Dicke der Schale eine direkte Funktion der Kettenlänge und deshalb beschränkt ist. Multischichtpartikel erfordern das Aufwachsen von Blockcopolymeren.

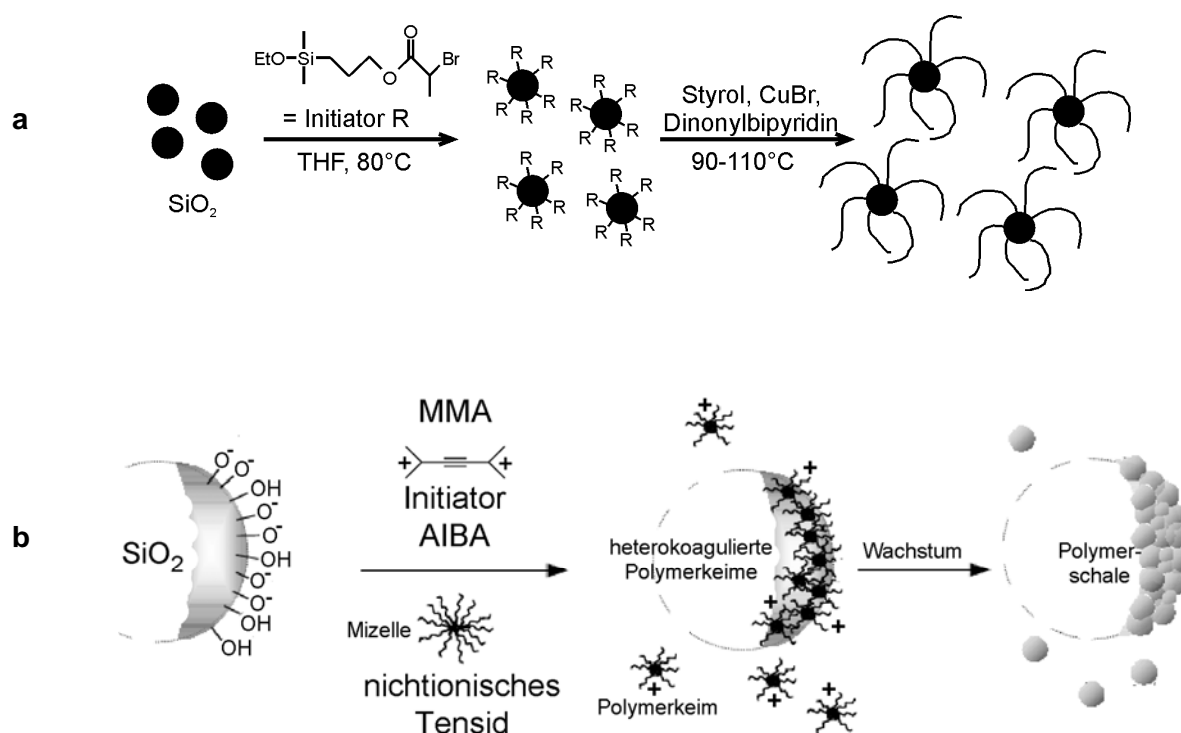


Abb. 3.16. Beschichtung von Silikapartikeln mit Polymeren (a) durch Silanisierung und radikalische Pfropfung mit der ATRP-Technik nach Ref. 275; (b) durch Koagulation positiv geladener PMMA-Ketten (Initiator Azoisobutyroamidin-Hydrochlorid, AIBA) in Emulsion nach Ref. 279.

Im wässrigen Medium wurden Hybride anfangs oft dadurch hergestellt, dass die Emulsionspolymerisation einfach in Dispersionen anorganischer Partikel durchgeführt wurde, zum Beispiel in Arbeiten zur Beschichtung von kommerziellen anorganischen Pigment- und Füllstoffpartikeln wie

Oxiden, Glimmer, Schwerspat, Graphit und Kreide in Polymerkompositen.²⁸⁰⁻²⁹³ Leider fehlt in diesen Arbeiten oft eine umfassende Charakterisierung, so dass unklar bleibt, wie die Füllerpartikel vom Polymeren umhüllt wurden.

In mehreren Arbeiten wurde dann das Konzept ausgearbeitet, Pigmente und andere anorganische Kerne mit Polymerschalen dadurch zu verbinden, dass beide gegensinnig geladen wurden. Bei Silikakernen konnte dabei ausgenutzt werden, dass diese nach der Synthese ohnehin negativ geladen sind. Abb. 3.16b zeigt als Beispiel das Verfahren der sogenannten Heterokoagulation, bei dem die negativen Silikapartikel mit positiv geladenen PMMA-Keimpartikeln besetzt wurden, deren Polymerisation nach Ref. 279 mit einem kationischen Initiator gestartet wurde. Die anorganischen Partikel müssen für diese Technik nicht speziell funktionalisiert werden, wenn durch Anpassung des pH-Wertes des wässrigen Mediums eine ausreichende Oberflächenladung erzielt werden kann,²⁹⁰ für die oft als Maß das Zeta-potential oder die elektrophoretische Beweglichkeit angegeben wird. Das Prinzip der Heterokoagulation hat aber dezidierte Nachteile. Die ungerichtete Natur der elektrostatischen Anziehung führte oft zu Hybridpartikeln mit einer unregelmäßigen Anordnung der anorganischen und polymeren Anteile.^{279,294-297} Außerdem wird die kolloidale Stabilität des Gesamtlates dramatisch gemindert. Gegensinnig geladene Partikel führen leicht zur unkontrollierten Koagulation. Deshalb konnten diese Verfahren für die Synthese monodisperser Kernschalepartikel in dieser Arbeit nicht übernommen werden. Die Methode der elektrostatischen Heterokoagulation wurde inzwischen aber zur industriellen Produktion von Silika-Acrylat-Hybridlatizes, in denen SiO₂-Nanopartikel in Polymerpartikeln in statistischer Aggregation eingebunden sind, weiterentwickelt.²⁹⁸

In anderen Studien wurden die Kernoberflächen speziell modifiziert, so dass erst eine dünne Schicht von Oligomeren auf den Kern aufzog, auf der die Polymerschale dann weiter wachsen konnte. Die Bedeutung dieser ersten, hydrophoben Schicht auf den anorganischen Partikeln wurde vielfach bestätigt.^{287,291-293} Die Oberfläche wurde deshalb durch Adsorption von ionischen oder nichtionischen Emulgatoren, von amphiphilen Polymeren oder Hydroxypropylcellulose oder durch das Aufwachsen von Organosilanen und -titanaten für die Polymerisation der Schale vorbereitet.^{280,281,288,299-302}

Diese Modifizierung der Oberfläche der Kerne ist als Annäherung an das Modell der Grenzflächenspannungen in Abb. 3.12 zu werten. Das Ziel dieser Arbeiten blieb aber, chemische Reaktionen auf der Kernoberfläche zu initiieren. Die Erfordernisse dafür wurden von Bourgeat-Lami und Lang systematisiert. Drei Hauptbedingungen für das Wachstum von Polymerschalen auf Silikakernen wurden identifiziert:²²³

- Die Polymerisation muss durch geeignete Wahl von Initiator, Emulgatoren und Reaktionsbedingungen auf die Kernoberfläche verlagert werden.

- Hydrophile Schalenmonomere (MMA, Vinylacetat, EA) sind hydrophoben (Styrol) vorzuziehen.
- Die Kernoberfläche muss spezielle Wechselwirkungen mit dem Schalenpolymer eingehen. Diese können mit einer Schicht adsorbierter ionischer Emulgatoren oder amphiphiler Polymere oder mit kovalent angebundenen hydrophoben Reagenzien oder Polymerketten erzielt werden.

Im ersten Punkt wird konstatiert, dass sich in der Emulsionspolymerisation eine Polymerschale nur dann bildet, wenn die Polymerisation an der Kernoberfläche beginnt. Bourgeat-Lami et al. funktionalisierten deshalb SiO_2 -Partikel auf verschiedene Art mit Methacrylatfunktionen (Abb. 3.17), zunächst durch kovalente Anbindung des Silans MEMO, in späteren Arbeiten auch durch Adsorption von amphiphilen oder positiv geladenen Monomeren.^{221,222,303-310}

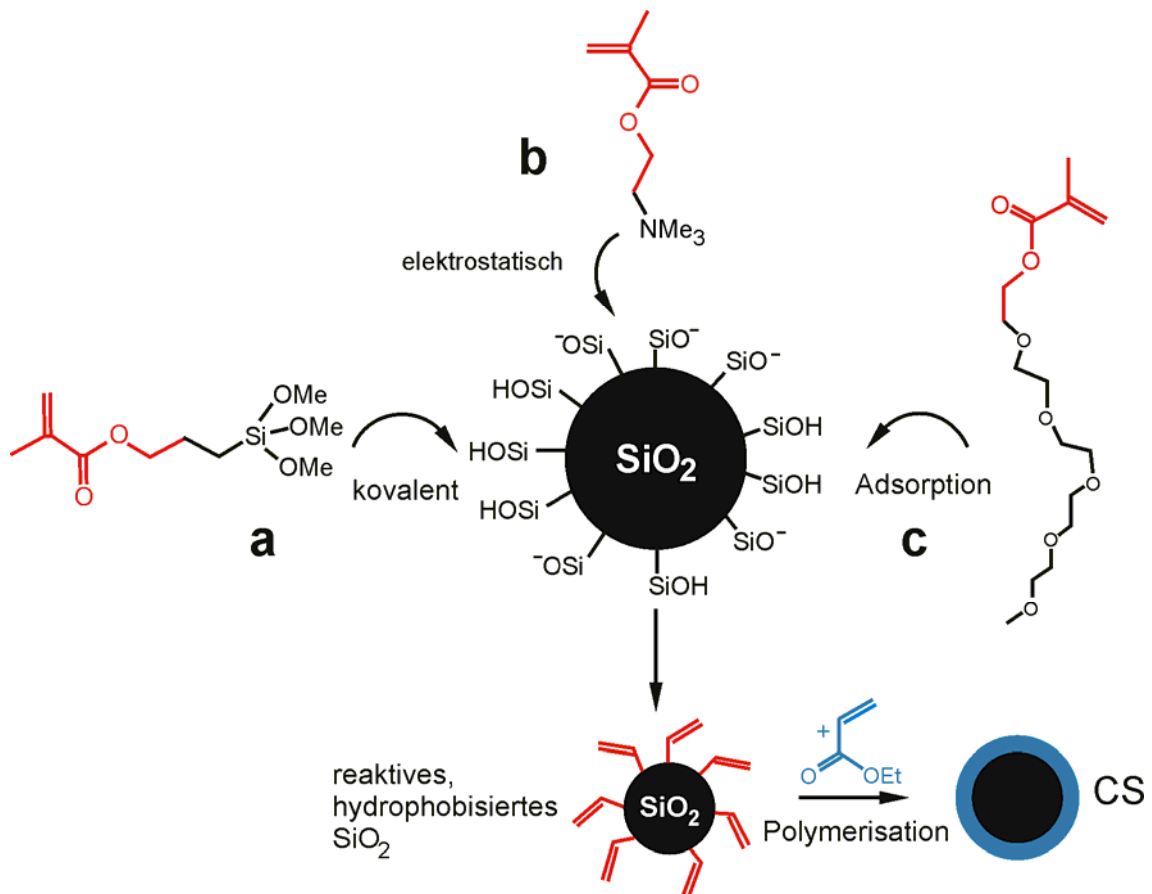
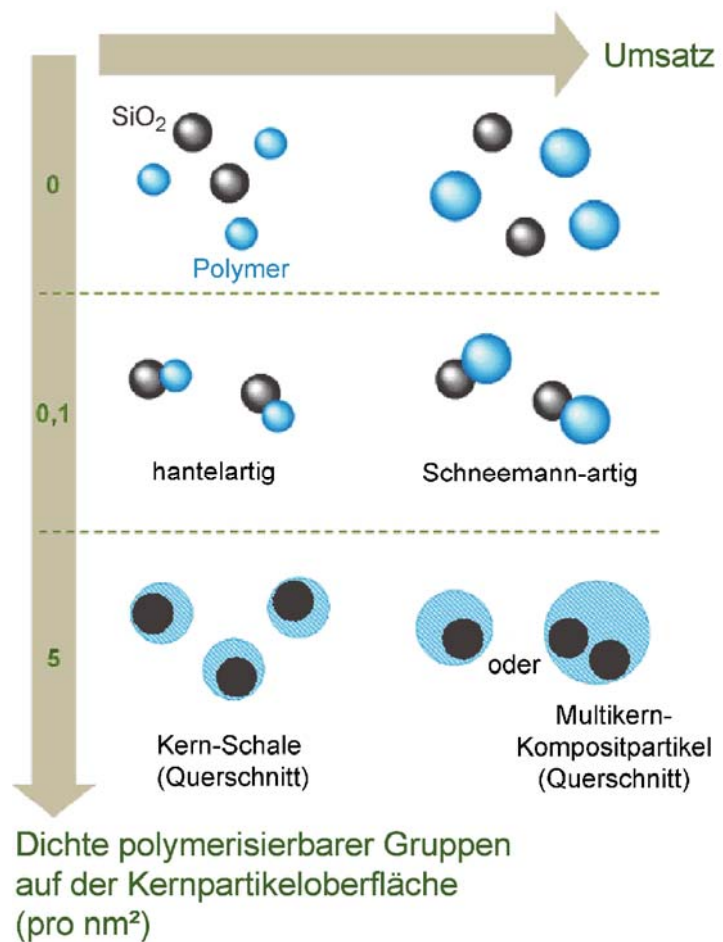


Abb. 3.17. Funktionalisierung der SiO_2 -Kerne mit Methacrylatfunktionen für die Emulsionspolymerisation nach Ref. 222 durch (a) kovalente Anbindung des Silans MEMO; (b) Anlagerung eines kationischen Monomers; (c) Adsorption eines amphiphilen Macromonomeren

Vor allem auf den MEMO-funktionalisierten Partikeln konnten geschlossene Schalen, beispielsweise aus PEA und PS, erzielt werden. Ähnliche Ergebnisse wurden inzwischen auch von anderen Gruppen beschrieben.³¹¹⁻³¹⁷ Allerdings wurden stets neben den gewünschten Kernschale-Partikeln auch SiO_2 -Partikel ohne Schale oder mit einer unregelmäßigen Polymerschale gefunden sowie Polymerpartikel ohne SiO_2 -Kern und Partikel, in denen das Polymer mehrere SiO_2 -Kerne umschloss. Der Anteil dieser Fehlpartikel wurde stark vom Belegungsgrad der Kernpartikel mit MEMO beeinflusst.^{222,308,309,314} Mit steigendem Belegungsgrad an Methacrylatfunktionen wurde die Abfolge der Morphologien von separaten Partikeln über Janus- zu Kernschale-Partikeln in Abb. 3.18 beobachtet.

Abb. 3.18. Entwicklung der Partikelmorphologie in der Emulsionspolymerisation bei unterschiedlichen Belegungen der SiO_2 -Kernpartikeln mit Methacrylatfunktionen nach Ref. 309



Als Mechanismus wurde von Bourgeat-Lami et. al. angenommen, dass zunächst einzelne Polymerketten von den Doppelbindungen (Abb. 3.17) ausgehend auf der Kernoberfläche wachsen. Deshalb wurde der Belegungsgrad der Oberfläche mit Doppelbindungen als wichtigster Parameter eingeschätzt. Eine ausreichende Bedeckung des Kerns mit den ersten, gepfropften Ketten sollte dann die Bildung einer geschlossenen Polymerschale aus weiteren ungepfropften, nur verschlauften Polymerketten ermöglichen.^{318,319}

Die Annahme eines Kettenstarts auf den Kernen (Abb. 3.19a) ist aber angreifbar. Nach dem für Acrylatpolymere akzeptierten Modell der homogenen Initiation von Fitch und Tsai (Kap. 3.1.2.1) werden in Emulsion die Polymerketten vielmehr im Wasser gestartet und adsorbieren dann erst an Partikel, wie in Abb. 3.19b formuliert. Erst nach diesem Schritt der Adsorption wächst die Kette auf der Partikeloberfläche weiter, wobei sie die dort verankerten Doppelbindungen einbeziehen kann, so dass Pfropfketten entstehen.

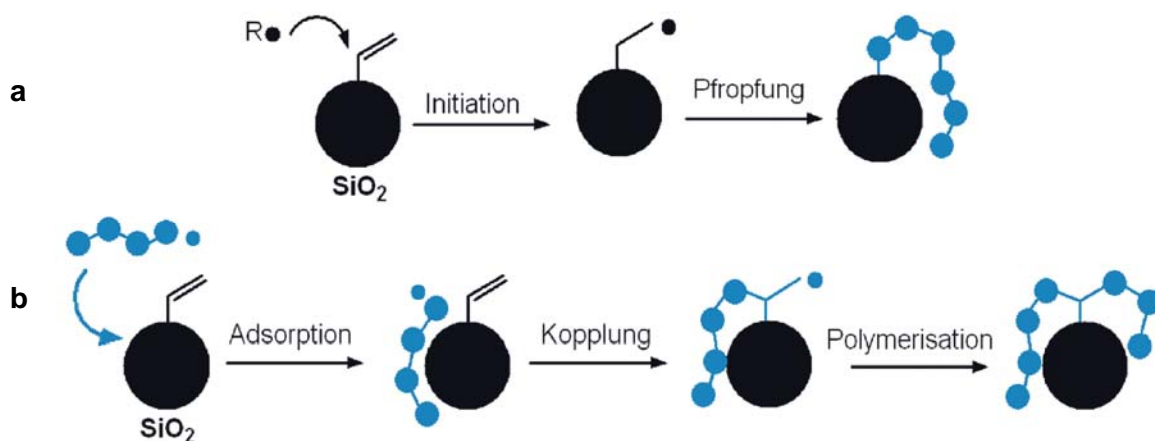


Abb. 3.19. Pfropfung auf Silikakerne: (a) Kettenstart auf der Oberfläche, (b) Adsorption von Oligoradikalen aus dem Wasser auf die Partikel, gefolgt vom Einbau der oberflächlichen Doppelbindungen in die Polymerkette

Daraus ergibt sich eine schlüssigere Interpretation von Abb. 3.18 auf der Basis von Abb. 3.12. Zu bedenken ist, dass der Silikakern in Abb. 3.17 durch die verschiedenen Agenzien in zweierlei Hinsicht oberflächenmodifiziert wird. Er wird reaktiv, worauf Bourgeat-Lami et. al. größten Wert legen, aber zugleich auch hydrophobisiert. Nach Abb. 3.12 wächst die Schale auf den hydrophobisierten Kern einfach deshalb auf, weil dieser mit seiner Methacrylathülle nicht mehr polar ist, sondern den unpolaren Schalenpolymeren ähnelt ($\sigma_{AB} \rightarrow 0$). Somit können die Ergebnisse von Bourgeat-Lami et al. ebenso gut auch auf Grenzflächeneffekte zurückgeführt werden. In dieser Arbeit wurde deshalb Abb. 3.12 als Orientierungshilfe gewählt.

Abschließend soll noch erwähnt werden, dass MEMO-funktionalisierte SiO_2 -Partikel auch mit dem der Emulsionspolymerisation ähnlichen Verfahren der Dispersionspolymerisation mit Polymerschalen umhüllt wurden.^{223,317,320-323} Die Dispersionspolymerisation hat den Vorteil, dass die kolloidale Stabilität der hydrophobisierten Partikel leichter zu gewährleisten ist, weil als Dispersionsmedium statt Wasser Alkohole verwendet werden. Nachteilig sind jedoch der hohe Gehalt an Schutzkolloiden, meist PVP, und die noch ungeklärten Schwierigkeiten bei der Vernetzung und der Synthese von mehreren Schalen. Deshalb wurde diese Methode in dieser Arbeit nicht angewandt.

3.2 Präparationsmethoden für Opalschichten und –filme

In Abb. 3.20 sind die Opalobjekte zusammengestellt, die bisher in der Literatur beschrieben wurden, aufgebaut aus einfachen oder strukturierten (CS: core-shell, C_IS: core-interlayer-shell) Partikeln, die aus Polymeren, Silika oder beiden bestehen.

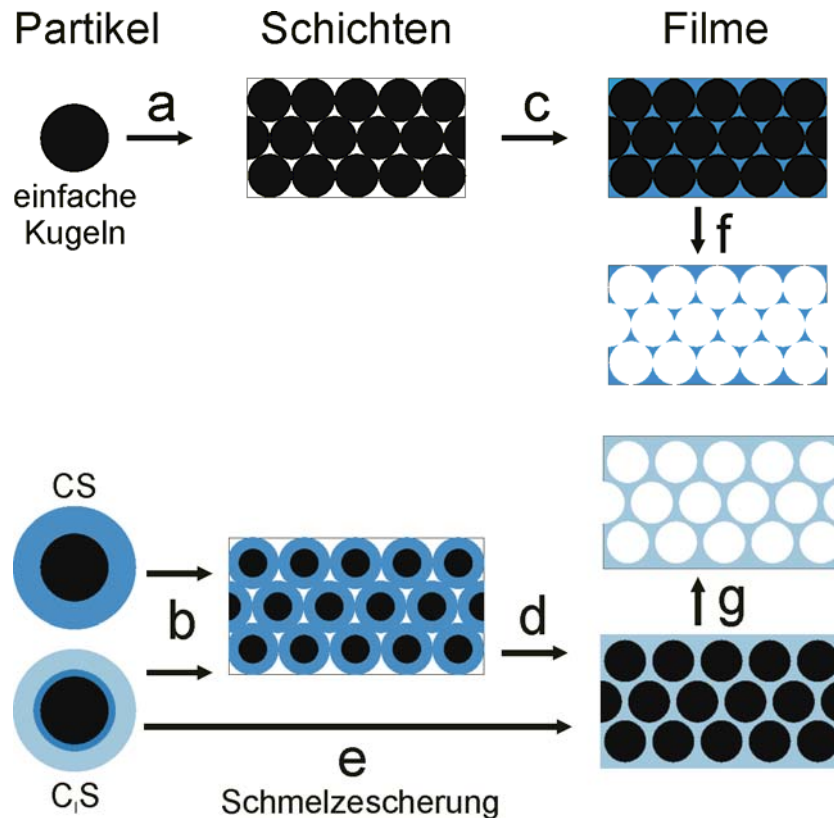


Abb. 3.20. Opalobjekte aus einfachen Kugeln, CS- und C_IS-Partikeln

Unterschieden wird zwischen *Schichten* ohne und *Filmen* mit einer kohärenten Matrix. Aus den Partikeln können mit den Methoden des Dispersionstrocknens Opalschichten erzeugt werden (Abb. 3.20a,b). Diese porösen Schichten können infiltriert und damit mit einer Matrix versehen werden (Abb. 3.20c,d), so dass Opalfilme entstehen. Mit der besonderen, in dieser Arbeit so wichtigen Methode der Schmelzescherung (Abb. 1.9b, Abb. 3.20e) können C_IS-Filme auch direkt aus den C_IS-Partikeln hergestellt werden. Wenn die Kerne aus Silika bestehen, können die Opalfilme schließlich durch Ausätzen des SiO₂ noch invertiert werden, woraus poröse Inversopalfilme resultieren (Abb. 3.20f,g). Der Unterschied zwischen den Präparaten aus einfachen (Abb. 3.20c,f) und strukturierten Partikeln (Abb. 3.20d,g) besteht darin, dass sich die Kerne in Opalen der ersteren berühren, in Opalen der letzteren aber nicht, weil sie durch Polymerstege voneinander getrennt sind.

Im folgenden werden die Techniken der Präparation derjenigen Objekte beschrieben, die auch in dieser Arbeit hergestellt wurden.

3.2.1 Dispersionstrocknung

Da kolloidale Kugelpartikel in Dispersionen synthetisiert werden, liegt es nahe zu versuchen, die kristalline Opalordnung durch kontrolliertes Trocknen dieser Dispersionen herbeizuführen (Abb. 1.9a). In der Tat können mit diesem Vorgehen, auf dem bisher die meisten Opalstudien beruhen, hochwertige Opalschichten erzeugt werden.

Am einfachsten ist das horizontale Verfahren, bei dem die Dispersion einfach auf einem Träger eintrocknet (*horizontal deposition*).^{98,324} Es bestehen große Ähnlichkeiten mit der Filmbildung von Latizes für Lacke und Beschichtungen. Allerdings werden dort Polymere eingesetzt, die unter den Bedingungen der Trocknung verfilmen, weshalb die Partikel zusammenfließen und ihre Identität verlieren.^{45,325,326}

Bessere Ergebnisse liefert aber das in Abb. 3.21 skizzierte, von Dimitrov und Nagayama für Monoschichten entwickelte und von Jiang et al. auf die Abscheidung etwa 5–20 µm dicker Opalschichten übertragene vertikale Verfahren (*vertical deposition*):³²⁷⁻³²⁹ Die damit erzeugten Schichten weisen eine gleichmäßigere Dicke auf und das Kristallgitter wird durch die Vorgabe der Wachstumsrichtung makroskopisch orientiert.

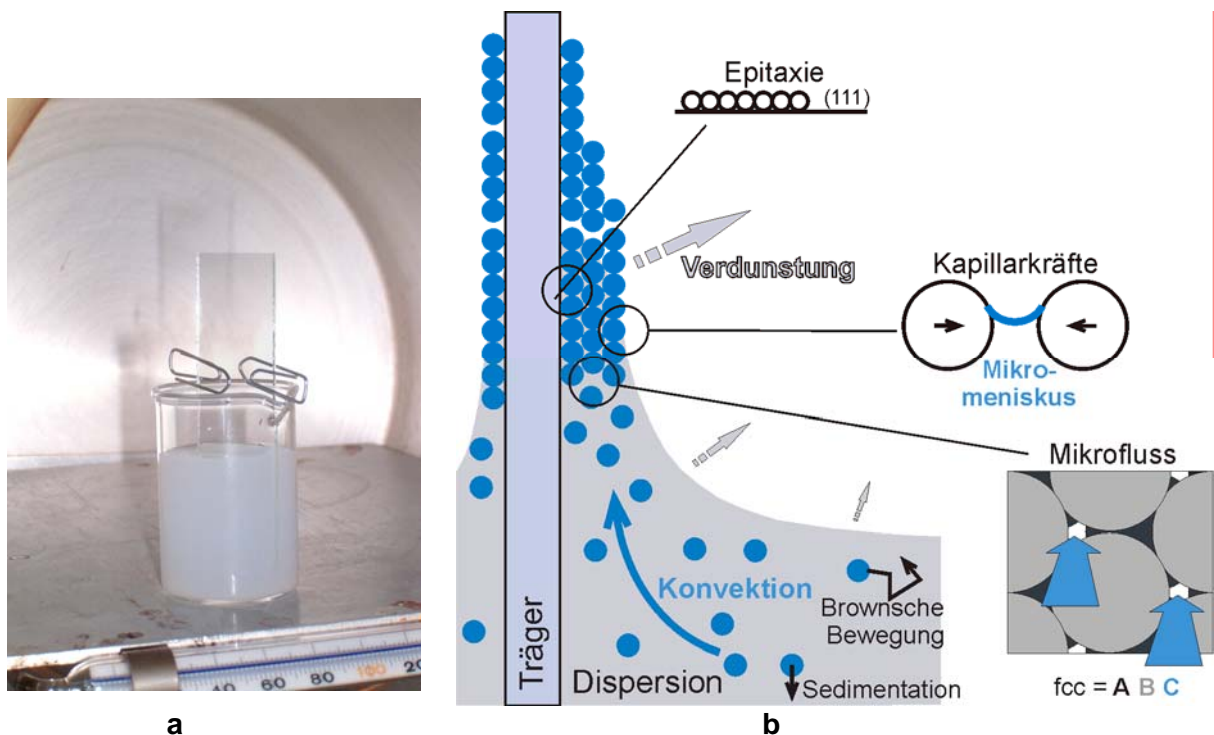


Abb. 3.21. Details der Dispersionstrocknung mit der Methode der vertikalen Abscheidung: (a) Versuchsaufbau; (b) Schema zum Kristallisationsmechanismus.

Der zu beschichtende Träger befindet sich senkrecht in einem Gefäß mit der stark verdünnten Dispersion (Abb. 3.21a). Die Dispersion benetzt die Trägeroberfläche und formt dort einen Meniskus. Durch das Verdunsten des Dispersionsmittels bildet sich eine Konvektionsströmung, die Partikel zum Meniskus transportiert. Dort, wo die Flüssigkeitsschicht auf dem Träger die Partikel nicht mehr vollständig bedeckt, werden diese durch Kapillarkräfte eng zu einer dichtesten Packung zusammengezogen (Abb. 3.21b). Mit dem Absinken des Meniskus während des Eintrocknens der Dispersion trocknet eine makroskopisch orientierte, kristalline Schicht entlang des Trägers auf. Der Kristallisation wirken die Brownsche Bewegung und die Sedimentation der Partikel entgegen. Letztere führt dazu, dass Partikel > 500 nm nur unter besonderen Bedingungen kristallisiert werden können.^{65,89}

Viele Gruppen beschäftigten sich mit Untersuchungen zum Einfluss verschiedener Parameter und mit Weiterentwicklungen des Verfahrens.^{67,90,330-339} Die in dieser Arbeit angewandte Methode lehnt sich eng an das ursprüngliche, noch nicht optimierte, von Jiang et al. vorgeschlagene Verfahren an. Als Träger wurden handelsübliche Glas-Objektträger verwendet, die im Sauerstoffplasma hydrophiliert und danach senkrecht in 30 ml Bechergläsern befestigt wurden. Die Latizes und Stöber-Sole wurden auf 0,07–0,2 Vol.%, je nach gewünschter Schichtdicke, verdünnt. Die Trocknung wurde unter isothermen Bedingungen, bei den ethanolischen Stöber-Solen bei Raumtemperatur, bei den wässrigen Latizes bei 40–50°C durchgeführt. Zum Abtransport des verdunstenden Dispersionsmittels wurde ein langsamer, gleichmäßiger Luftstrom durch den Ofen geleitet. Der Meniskus der Dispersion sank unter diesen Bedingungen etwa 0,5 cm pro Tag.

Die Qualität der Schichten wird vor allem von der Monodispersität der Partikel bestimmt, weshalb die Kristallisierbarkeit in dieser Arbeit als Bestätigung der Partikelqualität herangezogen wurde (Kap. 4.1.2 und 6.1). Die Qualität hängt aber auch vom Träger ab, der von der Dispersion einwandfrei benetzt werden muss. In dieser Arbeit hat sich die Hydrophilierung der Objektträger im Sauerstoffplasma außerordentlich bewährt, besser als die nasschemischen Verfahren mit Chromschwefelsäure oder mit Piranha-Lösung.

Die grundsätzlichen Merkmale der durch vertikale Abscheidung gebildeten Schichten werden in der Literatur mehrfach beschrieben. Das fcc-Gitter liegt mit den (111)-Ebenen parallel zur Oberfläche des Trägers und ist so ausgerichtet, dass dichtest gepackte Linien der Partikel in der vertikalen Wachstumsrichtung orientiert sind.^{88,89,328,340}

In Abb. 3.22 wird demonstriert, wie gut die lokale kristalline Ordnung in solchen Trocknungsschichten sein kann. Aber auch der für die Trocknung typische Nachteil ist erkennbar: Der Kristall weist neben den üblichen Punkt-, Linien- und Flächendefekten eine Vielzahl von Rissen auf. Dieser Fehler ist direkt mit dem Kristallisationsmechanismus verbunden: Wenn die Reste des Dispergiermittels die Partikel der Schicht lokal zusammenziehen, schrumpft die betreffende Domäne. Weil die

kristalline Ordnung dann schon etabliert ist, und die eingeschränkte Beweglichkeit der Partikel die entstehenden Spannungen nicht mehr ausgleichen kann, öffnet sich ein Riss, der die Kontinuität unterbricht. Einen Überblick über die zur Rissbildung führenden Kräfte gibt Ref. 341. Das Ergebnis ist eine Schollenmorphologie wie in Abb. 3.22d. Das Kristallgitter ändert an den Rissen seine Orientierung meist nicht, weshalb die Risse wegen der hexagonalen Partikelordnung in den Schichten oft in 60° oder 120° -Winkeln abknicken. Wie groß die rissfreien Domänen werden, hängt stark von den Trocknungsbedingungen und von der Monodispersität der Partikel ab. Üblich sind 5–50 μm .

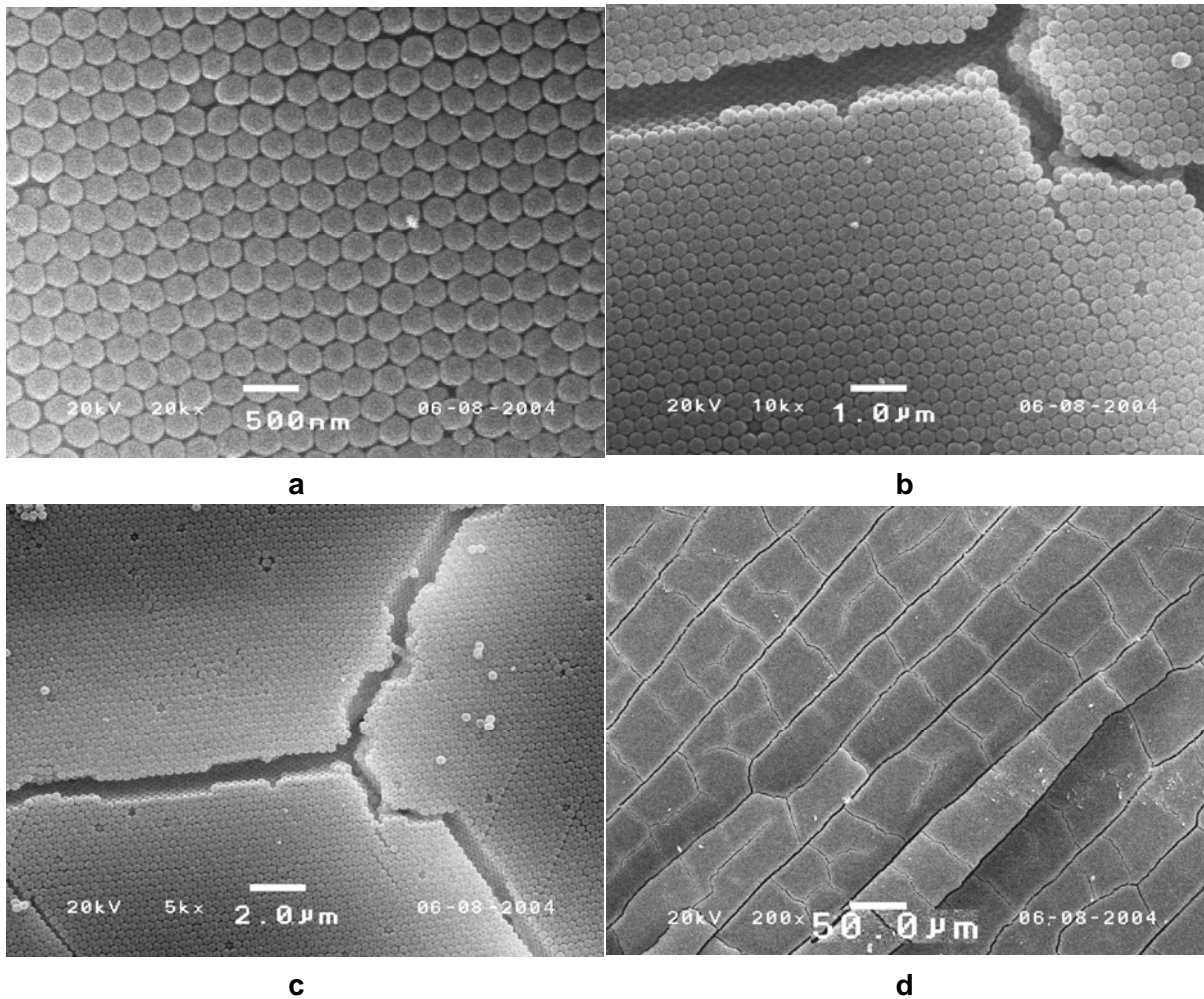


Abb. 3.22. REM-Aufnahmen der Oberfläche einer mit der Methode der vertikalen Trocknung erhaltenen Opalschicht aus PMMA-Partikeln: (a) lokale Ordnung, (b, c) Mikroriss, (d) Schollenmorphologie.

Trotz der Vielzahl von Studien zum Einfluss verschiedener Parameter auf die vertikale Trocknung ist der Mechanismus der Ordnungsbildung, der in Abb. 3.21b skizziert ist, noch nicht vollständig geklärt.⁴⁴ Meist werden die Kapillarkräfte als wesentlich angeführt, die zwischen den in der Trocknungsfront nicht mehr vollständig mit Flüssigkeit bedeckten Partikeln wirken.³⁴²⁻³⁴⁴

Sie verursachen die dichte Packung der Partikel in hexagonal geordnete Schichten. Die Lage dieser Schichten parallel zur Oberfläche des Trägers kann auf die Templatwirkung der Oberfläche im Sinne einer kolloidalen Epitaxie zurückgeführt werden. Ein Beleg dafür ist, dass mit strukturierten Trägern die oberflächenparallele Abscheidung anderer Ebenen erzwungen werden konnte.³⁴⁵

Überraschend ist jedoch die bevorzugte Stapelung der hexagonal dichtest gepackten Schichten in der Abfolge ABC zum dreidimensionalen fcc-Gitter der Partikel, hauptsächlich nur gestört durch die Zwillingsbildung mit der inversen Ebenenabfolge ACB. Das ebenso dicht gepackte hexagonale Gitter mit der Schichtfolge ABA wird nie beobachtet. Zwar ist das fcc-Gitter für harte Kugeln ab einem Volumenanteil > 50 Vol.% wegen der dominierenden Entropie des freien Volumens der thermodynamisch günstigste Zustand,³⁴⁶⁻³⁴⁸ weshalb in Suspensionen mit zunehmendem Volumenanteil der Partikel spontane Kristallisation beobachtet wird,³⁴⁹⁻³⁵³ während der vertikalen Trocknung erfolgt die Ordnungsbildung aber in einem Zustand, der weit entfernt vom thermodynamischen Gleichgewicht ist. Neuere Erklärungsansätze diskutieren deshalb die mikroskopischen Unterschiede der Konvektion in der Nähe einer bereits abgeschiedenen Kristallschicht.^{44,350,354} Die Flüssigkeit fließt vermutlich schneller durch die zwischen den beiden letzten abgeschiedenen Schichten vorliegenden Oktaederlücken, weshalb die nächsten Partikel bevorzugt in diese Positionen transportiert werden, die dann zur ABC-Schichtfolge des fcc-Gitters führen.³⁵⁵ Nach diesem Mechanismus ist die Bildung des dreidimensionalen fcc-Gitters in der Dispersionstrocknung nicht thermodynamisch, sondern kinetisch durch den Partikeltransport in der Konvektionsströmung kontrolliert.

Die optische Reflektionsqualität der Schichten leidet kaum unter den Rissen der Opalschichten, wohl aber die mechanische Festigkeit, die ohnehin gering ist wegen der hochporösen Konsistenz. Schon leichter Abrieb zerstört die Schichten. Mechanisch stabiler sind die Opalfilme mit einer kohärenten Matrix, die durch Füllen der Kugelzwischenräume in den Opalschichten mit einer zweiten festen Phase erhalten wird (Abb. 1.6a,b). Aus solchen Filmen können auch Inversopale hergestellt werden (Kap. 3.2.2).

Auch aus CS-Partikeln können durch Trocknung Opalschichten erzeugt werden (Abb. 1.6d, 1.7d). Opalschichten aus CS-Partikeln mit einem unvernetzten, thermoplastischen Schalepolymer konnten anschließend in polymere Opalfilme umgewandelt werden, indem die Polymerschalen durch Tempern zum Koaleszieren gebracht wurden, wobei sich die Poren mit dem Schalepolymer füllten (Abb. 1.6e).⁵²⁻⁵⁵ Diese Technik ist dem Verfahren der Schmelzescherung verwandt, das in dieser Arbeit vorgezogen wurde (Kap. 3.2.3).

3.2.2 Templatverfahren für Inversopale

Schon in Kap. 1.1.3 wurde das Templatverfahren zur Herstellung von Inversopalen angesprochen. In diesem Verfahren werden Opalschichten, meist aus SiO_2 -, Polystyrol- oder PMMA-Kugeln, als Template für die Synthese der komplementären Struktur des Inversopals (Abb. 1.11b) eingesetzt.^{356,357}

Das Skelettmaterial eines Inversopals wird aus einem Precursor erzeugt, der zunächst in die Poren der als Templat dienenden Opalschicht infiltriert und dann dort zum Feststoff umgewandelt wird. Zugleich oder anschließend werden die Kugeln des Opaltemplats entfernt, Silikakugeln durch Ausätzen mit Flusssäure, Polymerkugeln durch Auflösen in Lösemitteln oder durch thermisches Ausbrennen (Abb. 1.11a). Inzwischen sind Inversopale aus einer breiten Vielfalt unterschiedlichster Materialien hergestellt worden. Im Folgenden wird ein kurzer Überblick gegeben, da das Templatverfahren in dieser Arbeit zur Herstellung der Doppelopale (Kap. 6) verwendet wurde.^{35,123,357-360}

Der Precursor muss die Templatschicht gleichmäßig und vollständig durchdringen. Anschließend wird er in den Hohlräumen durch chemische Reaktion oder physikalische Prozesse zum Feststoff umgewandelt. Es gibt zwei Technologien: Der Precursor kann als Flüssigkeit oder als Gas (chemical vapor deposition, CVD) in das Templat eindringen. Die Infiltration von Flüssigkeiten ist besonders einfach durchführbar. Das Verfahren ist auch für dickere Opaltemplate geeignet, wenn das Eindringen der Flüssigkeit durch Unterdruck unterstützt wird. Beim Benetzen und Trocknen von trägergebundenen, dünnen Templatschichten werden diese allerdings oft abgelöst oder zerrissen. Für solche Template ist die Infiltration über die Gasphase vorteilhafter. Sie wirkt weniger zerstörend und ist zu besonders hoher Strukturgenauigkeit entwickelt worden.³⁶¹⁻³⁶³ Aus gasförmigen metallorganischen Verbindungen, Halogeniden oder Hydriden wurden so SiO_2 , TiO_2 , SnO_2 , SnS_2 , CdS , InP , Germanium und Silicium erzeugt.^{65,356,364-369}

Vielfältiger ist aber zweifellos das Templatverfahren mit flüssigen Vorläufern. Durch Hydrolyse flüssiger oder gelöster metallorganischer Verbindungen innerhalb der Templathohlräume und anschließende Wärmebehandlung wurden Oxide von Silicium, Titan, Zirkonium, Aluminium, Wolfram, Eisen, Antimon, Barium und Germanium erzeugt.^{364,370-373} Aus Lösungen der Salze wurden Acetate, Oxalate oder Carbonate von Magnesium, Chrom, Mangan, Eisen, Kobalt, Nickel, Zink und Calcium in den Hohlräumen der Template gefällt und anschließend durch Wärmebehandlung in die Oxide umgewandelt. Durch Reduktionsreaktionen („elektroless deposition“) konnten die Metalle Nickel, Kupfer, Gold, Silber und Platin abgeschieden werden.^{370,374,375} Nanopartikel aus Keramiken, Zeolithen, Gold, Silber und CdSe wurden in Suspension in das Templat infiltriert und nach dem Trocknen durch Wärmebehandlung zur Wandstruktur versintert.³⁷⁶⁻³⁷⁹ Ein besonders hoher Füllgrad wurde mit der Elektrodeposition von Seleniden, Telluriden und Metallen aus Salzlösungen erzielt. Die Templatschicht wurde dafür auf der Elektrode einer Elektrolysezelle abgeschieden.³⁸⁰⁻³⁸⁴

Inverse Polymeropale wurden aus Poly(meth)acrylaten, Polystyrol, Epoxidharz, Polyurethanen und den organischen Halbleitern Poly(p-phenylenvinyl), Polyanilin, Polyferrocenylsilan und Polypyrrol hergestellt. Als Templat wurden stets Opalschichten aus Silikapartikeln verwendet, die nach der Polymerisation der infiltrierten Monomere ohne Schädigung der gebildeten Polymerstruktur mit Flusssäure ausgeätzt werden konnten.^{93,385-393}

Wie in Kap. 2.3.1 beschrieben wurde, treten in Inversopalen aus einem Skelett mit einem Brechungsindex von $n > 2,5$ vollständige Bandlücken auf, die dem Opal photonische Eigenschaften verleihen. Deshalb sind entsprechend hochbrechende, anorganische Materialien besonders interessant. Nach der Lorenz-Lorentz-Gleichung hängt der Brechungsindex von der Polarisierbarkeit α und der Dichte ρ ab:

$$\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \propto \alpha \rho \quad (3.12)$$

Die Polarisierbarkeit schlägt sich invers in der Breite der elektronischen Bandlücke dieser Materialien nieder, mit der der Brechungsindex in Abb. 3.23 korreliert ist. Die maximale Wellenlänge λ_g des Lichtes, das die Lücke überspringt, verschiebt sich dementsprechend ins Langwelligere. Materialien mit besonders hohem Brechungsindex, wie Silizium und Germanium, absorbieren deshalb im gesamten Wellenlängenbereich des sichtbaren Lichtes und sind nur für NIR-Experimente geeignet.

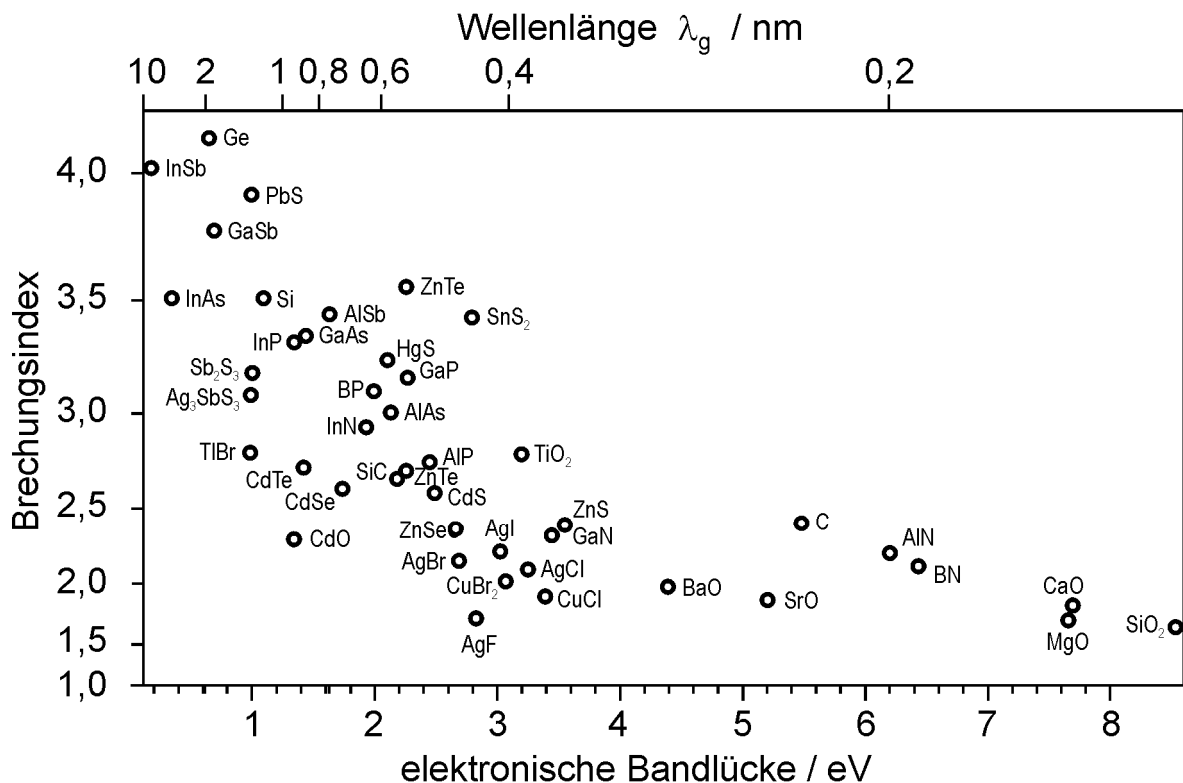


Abb. 3.23. Korrelation von Brechungsindex und elektronischer Bandlücke einiger anorganischer Materialien für Inversopale nach Ref. 394

In dieser Arbeit wurden Invers- und Doppelopale aus SiO_2 , TiO_2 und SnS_2 hergestellt und vergleichend untersucht (Kap. 6 und 7). SiO_2 und TiO_2 sind farblos oder weiß, SiO_2 niedrig- ($n = 1,45$) und TiO_2 sehr hochbrechend (Rutil $n = 2,8$; Anatas $n = 2,5$). SnO_2 ($n \approx 3,2$) ist noch höherbrechend, hat aber schon eine Eigenfarbe, weil es erst über 500 nm transparent wird. Bei TiO_2 -, vor allem aber bei SnO_2 -Inversopalen konnte mit vollständigen Bandlücken gerechnet werden.

Die Literatur nennt für die Templatsynthese von SiO_2 - und TiO_2 -Inversopalen vergleichbare Verfahren, entweder über die Gasphase durch wechselweise Beladung der Template mit Dämpfen des Tetrachlorids (MCl_4) und Wasserdampf oder aus flüssiger Phase durch Infiltration einer salzsauren alkoholischen Alkoxidlösung (MOR_4), beides gefolgt von einer Wärmebehandlung.^{361,362,371,395} Beide Verfahren wurden für SiO_2 und TiO_2 in dieser Arbeit erfolgreich angewandt. Für TiO_2 wurde die Infiltration über die Gasphase, für SiO_2 die Infiltration aus flüssiger Phase zum Standard gemacht. Die Infiltration wurde optimiert, indem ein $\text{Si}(\text{OEt})_4$ -haltiges Alkosol als feines Aerosol aufgesprüht wurde. Das Ablösen der Templatschicht beim Benetzen mit dem Alkosol wurde so minimiert.

SnS_2 -Inversopale wurden von Zentel et al. durch Infiltration über die Gasphase erzeugt. Opalschichten aus PMMA-Kugeln wurden als Template zuerst mit SnCl_4 -Dampf beladen und anschließend einer H_2S -Atmosphäre ausgesetzt. Dann wurden die Polymerkugeln mit Tetrahydrofuran aufgelöst.^{396,397} Dieser Vorschrift wurde gefolgt, wobei aber das Auflösen des Polymeren durch Ausbrennen ersetzt wurde, da THF die Schichten beim Eintauchen stets sofort vom Träger ablöste und zerstörte.

3.2.3 Schmelzescherung

Die Ordnungsbildung von suspendierten Kolloidpartikeln in Scherfeldern ist vielfach untersucht worden.^{354,398-404} Monodisperse Partikel ordnen sich in laminaren Scherströmungen bei niedrigen Volumenanteilen zu Schnüren, bei hohen zu übereinander gleitenden Ebenen. Bei Partikeln mit einem Wechselwirkungspotential harter Kugeln führt die Stapelung der Ebenen bei Volumenanteilen nahe 50 Vol.% gewöhnlich zu einem makroskopisch ausgerichteten fcc-Kristallgitter.^{405,406}

Bisher wurde Scherung in zwei recht verschiedenen Methoden ausgenutzt, um hochgeordnete Opalfilme zu erzeugen, erstens in einem Spin-Coating-Verfahren von Jiang und McFarland⁴⁰⁷ und zweitens in dem im DKI entwickelten Verfahren der Schmelzescherung (Abb. 1.9b).⁵⁶⁻⁵⁷

Beim Spin-Coating wurden monodisperse SiO_2 -Partikel in einem nicht flüchtigen Monomeren, dem ethoxylierten Trimethyloltriacyrlat, dispergiert. Die viskose Dispersion wurde auf einem Wafer aufgestrichen, wobei bereits Farbeffekte multikristalliner Ordnung sichtbar wurden. Dann wurde mit hohen Drehzahlen geschleudert. Das Material floss radial nach außen, wobei sich die kolloidal-kristalline

Ordnung etablierte (Abb. 3.24a). Danach wurde das Monomere zum vernetzten Duroplasten photopolymerisiert. Mit diesem Verfahren wurden hochgeordnete Opalfilme mit Dicken von 0,5–15 μm und einem SiO_2 -Gehalt von 52 Vol.% erhalten, die anschließend durch Ausätzen der SiO_2 -Kerne mit Flusssäure in polymere Inversopalfilme umgewandelt werden konnten. Abb. 3.24b zeigt einen solchen polymeren Inversopalfilm, bei dem wie bei dem Opalfilm in Abb. 2.8a ein sechszähliger Stern der Reflektion an den (220)-Netzebenen die großflächige, radiale Ausrichtung des fcc-Kristallgitters bestätigt. Inzwischen wurde das Spin-Coating erfolgreich auf andere Dispersionsmittel und Kugelpartikel übertragen.^{408,409}

Beim Spin-Coating stellt sich das in Abb. 3.24a gezeigte, einer halben Parabel entsprechende Fließprofil ein, das zu einer einfachen Scherung mit maximaler Scherrate auf der Trägeroberfläche und minimaler an der Filmoberfläche und im Drehpunkt führt.

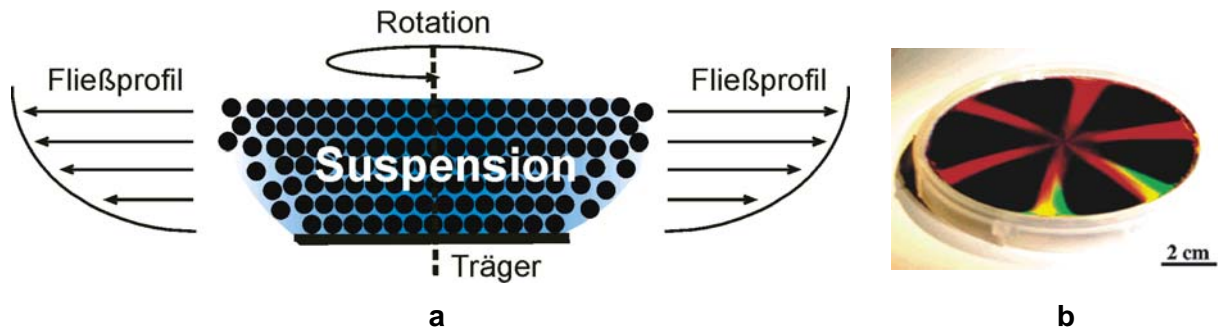


Abb. 3.24. Spin-Coating-Verfahren für Opalfilme: (a) Scherprofil beim Schleudern; (b) Opalschicht auf einem Wafer, SiO_2 -Partikeldurchmesser 325 nm, mit einem Reflektionsstern der (220)-Netzebenen des radial ausgerichteten fcc-Kristallgitters.

Das schon in Abb. 1.9b eingeführte Verfahren der Schmelzescherung ähnelt diesem Spin-Coating-Verfahren, aber bei ganz und gar anderen Prozessparametern. Die kolloidal-kristalline Opalordnung wird ebenfalls durch Scherung induziert, allerdings bei viel höheren Viskositäten und mit niedrigeren Scherraten. Die CS-Partikel werden nicht in Dispersion, sondern unverdünnt eingesetzt. Sie werden zwischen den polierten Metallplatten einer Presse erwärmt, geschützt von Schutzfolien aus Polyethylenterephthalat (PET), bis eine pastöse Viskosität erreicht und die Masse unter Druck fließfähig ist. Dann wird mit konstanter Kraft gepresst, wodurch die Schmelze radial zu einem kreisförmigen Film auseinander fließt. Dabei entsteht die kolloidal-kristalline Ordnung. Der Enddurchmesser des Films wird von der Schmelzviskosität, dem Pressdruck und der Einwaage des Polymers, die Filmdicke von der Schmelzviskosität und dem Pressdruck bestimmt.

Mit diesem schnellen, unkomplizierten Verfahren können in Serienfertigung klein- oder großflächige Opalfilme mit Dicken von 0,1 – 1 mm produziert werden, freitragend oder auf Substraten (Abb. 1.8a).

Wie in Abb. 3.25a gezeichnet, fließen die CS-Partikel in der Presse laminar wie eine normale Polymerschmelze mit einem parabolischen Fließprofil. Die höchste Scherrate wird an den Pressplatten erreicht. In der Tiefe des Schmelzefilms ist sie am geringsten. In den wandnahen, langsam fließenden Bereichen mit hoher Scherrate werden Partikel in übereinander gleitende Ebenen eingelagert, die sich hexagonal ordnen, so dass sich das fcc-Gitter von den Pressplatten her ins Innere des Films aufbaut.

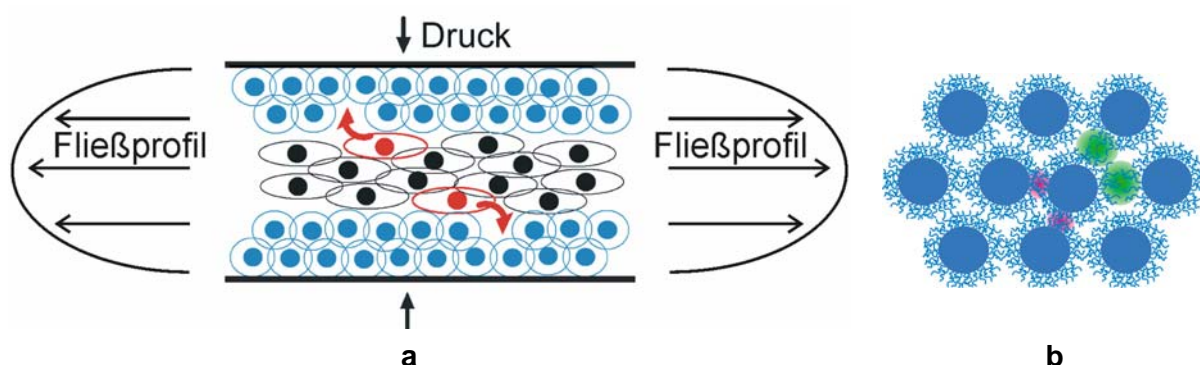


Abb. 3.25. Opalfilme nach der Methode der Schmelzescherung: (a) Fließprofil und Kristallisation von den Pressplatten her; (b) entropische Spannungen an einem verschobenen Kern, der nicht an seinem Gitterplatz sitzt, durch Dehnung (grün) und Stauchung (rot) von Ketten des gefropften Schalepolymers.

Eine oberflächennahe, hexagonal geordnete Ebene wurde bereits in Abb. 2.8b gezeigt. In Abb. 3.26 wird demonstriert, dass diese Ordnung von der Filmoberfläche über 100 Lagen tief in den Film hineinreicht. Aber auch der Nachteil der Methode ist erkennbar: In der wenig gescherten Mittelschicht tief im Film etabliert sich die kristalline Ordnung nicht. Die Filme bestehen deshalb aus drei Schichten, zwei kristallinen Außen- und einer multikristallinen Innenschicht. Die kristallinen Außenschichten sind immer wie in Abb. 3.26 ungefähr 20–30 μm dick. In Filmen mit einer Dicke $\gg 100 \mu\text{m}$ überwiegt deshalb der Anteil der multikristallinen Mittelschicht. Bei den dünnsten Opalfilmen, die ohne besonderen Aufwand mit Dicken um 50 μm erzeugt werden können, ist die Mittelschicht dagegen kaum noch von Belang.

Für die Reflektionseigenschaften der Opalfilme ist die Unordnung in der Mittelschicht unwichtig, sie macht sich aber in den Transmissionseigenschaften bemerkbar (Kap. 3.3.3).

Der ordnende Mechanismus in diesem Verfahren der Schmelzescherung ist im Detail noch ungeklärt und Gegenstand aktueller Untersuchungen.⁴¹⁰ Die wichtigste Triebkraft ist zweifellos die Scherung (Abb. 3.25a). Eine weitere ist der Entropiegewinn, der daraus resultiert, dass sich die Knäuelkonformationen der Ketten des Schalepolymeren der Gauss-Statistik am Besten annähern können, wenn die Partikelkerne kristallin angeordnet sind, weil dann die Polymerschale am wenigsten deformiert ist (Abb. 3.25b).

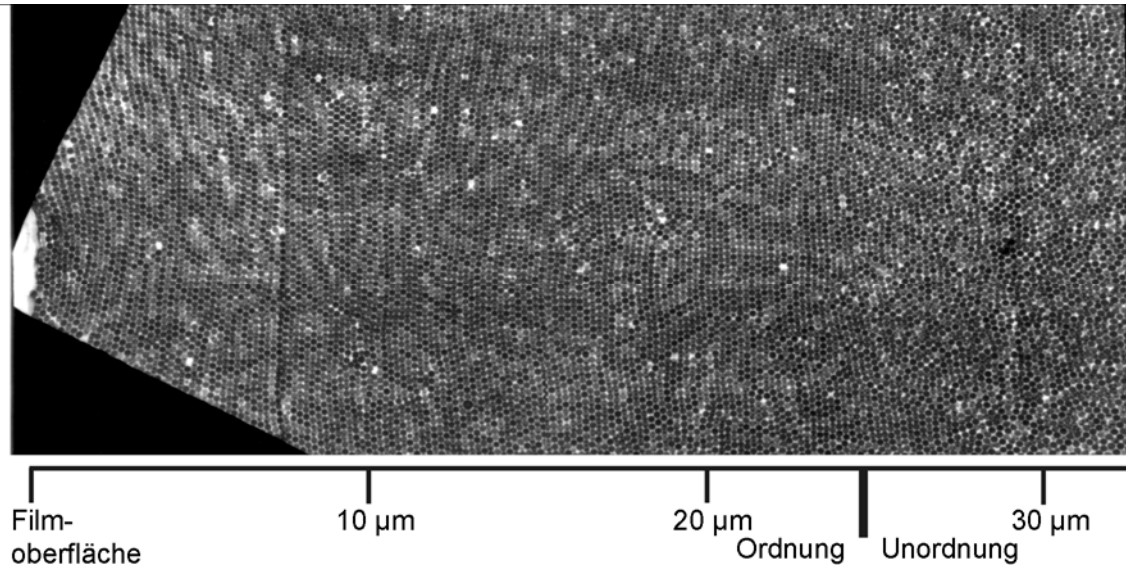


Abb. 3.26. TEM-Aufnahme des Querschnitts eines mit dem Verfahren der Schmelzescherung hergestellten Opalfilms: Geordnete oberflächennahe Schicht bis 25 µm Tiefe und Übergang zur ungeordneten, multikristallinen Mittelschicht⁴³

Empirisch wurde festgestellt, dass vor allem die Monodispersität der Partikel und die Pfropfung des Schalepolymeren entscheidend für die Ordnungsbildung sind.⁴³ Die Partikel müssen hochgradig monodispers sein, weil Partikel mit abweichender Größe den ebenmäßigen Schmelzfluss destabilisieren. Die Schalenketten müssen zum guten Teil fest auf die Kerne gepfropft sein, damit die CS-Partikel im Schmelzfluss nicht ihre Identität verlieren.

Die Vorteile der beiden Verfahren der Schmelzescherung und des Spin-Coating-Verfahrens sollen nochmals betont werden: erstens generiert bei beiden die Scherung eine langreichweitige Ordnung in großflächigen und dennoch rissfreien Filmen, zweitens entstehen makroskopisch orientierte Kristallmonodomänen. Damit empfehlen sie sich besonders für Einsätze in der optischen Technologie.

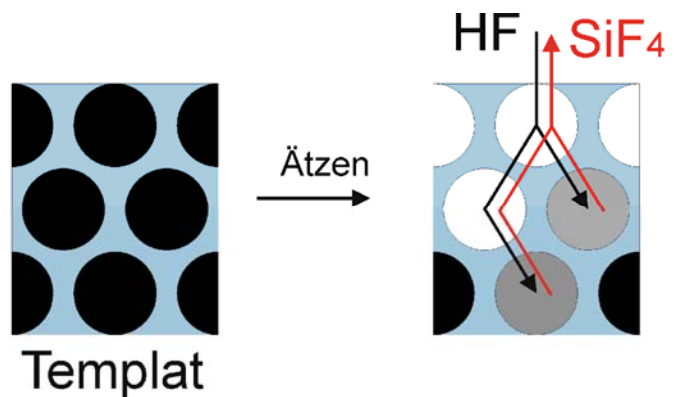
3.2.4 Ätzen von Opalfilmen

Ein Schwerpunkt dieser Arbeit lag in der Erweiterung des Verfahrens der Schmelzescherung auf die Herstellung von großflächigen, mechanisch festen und rissfreien polymeren Inversopalen. Dazu wurden als Template SiO₂-Polymer Hybridfilme konzipiert, die dann durch Ausätzen der SiO₂-Kerne in polymere Inversopale umgewandelt wurden (Abb. 1.7f).

Das Ausätzen von SiO_2 -Kugeln aus einer Polymermatrix mit verdünnter Flusssäure ist im Rahmen des Templatverfahrens zur Herstellung von polymeren Inversopalen schon häufig angewandt worden.^{93,391,392}

Opalschichten sind besonders einfach auszuätzen, wenn sich in ihnen die SiO_2 -Kugeln gegenseitig berühren. Während des Ätzens entsteht dann ein kontinuierliches Kanalsystem, das den Transport der Flusssäure und der Abbauprodukte erleichtert. Eine Besonderheit der durch Schmelzescherung hergestellten Hybridfilme aus CS-Partikeln ist jedoch, dass in ihnen die SiO_2 -Kerne von der Polymermatrix vollständig umschlossen sind und sich deshalb nicht berühren. Sie sind für die Flusssäure nicht frei zugänglich. Wie in Abb. 3.27 dargestellt, muss sich das ätzende HF-Gas in der Polymermatrix lösen und sie durchdringen, um die SiO_2 -Kugeln zu erreichen, und das Produktgas SiF_4 muss ebenso wieder entweichen.

Abb. 3.27. Invertieren von CS-Opaltemplaten durch Ausätzen der Silikakugeln mit Flusssäure



Immerhin ist in Arbeiten, in denen Hohlkugeln hergestellt wurden, das Ausätzen von polymerumhüllten Einzelkugeln schon gelungen.^{276,277} Da auch in diesen Studien stets kurze Ätzdauern von wenigen Stunden mit verdünnter Flusssäure ausreichend waren, kann geschlossen werden, dass die Löslichkeit und die Diffusion von HF und SiF_4 in Polymeren, insbesondere in Poly(meth-)acrylaten, tatsächlich hoch genug ist. Dies wird sich in Kap. 5 bestätigen.

3.3 Charakterisierung

Im Folgenden werden wichtige Charakterisierungsmethoden benannt, wobei vor allem auf Besonderheiten eingegangen wird. Die Methoden werden in den folgenden Kapiteln immer wieder und dann nochmals in Kap. 9 angesprochen.

3.3.1 Polymerketten

Überwiegend hat diese Arbeit nicht mit einzelnen Polymerketten, sondern mit supermolekularen Kettenaggregaten in Form von Partikeln zu tun. Einzelne Ketten traten nur bei der Zentrifugation von CS-Hybridpartikel-Dispersionen auf, bei der der nicht gepfropfte Anteil des Schalenpolymeren abgetrennt wurde. Die Trennung war wegen des hohen Dichteunterschieds von Polymer und SiO_2 möglich.

Die Hybridpartikel wurden in THF redispersiert und zentrifugiert. Der lösliche Anteil wurde gravimetrisch bestimmt und der Molmassenanalyse mit der Gelpermeationschromatographie (GPC) unterworfen. Wegen der geringen UV-Absorption der Poly(meth)acrylate wurde ein Brechungsindexdetektor eingesetzt. Die Kalibrationskurve wurde mit Polystyrolstandards erstellt. Das extrahierte Polymer war mit niedrigmolekularen Anteilen, vor allem mit den Emulgatoren, und hochmolekularen Gelanteilen verunreinigt. Bei der Auswertung der Elugramme wurden diese Fraktionen nicht berücksichtigt.

Der Gesamtpolymergehalt aller Partikel, der eigentlich vom Syntheserezept vorgegeben ist, wurde in Stichproben mit der Thermogravimetrie (TGA) überprüft, um vollständigen Umsatz bei der Polymerisation zu beweisen.

3.3.2 Partikel

Für die Untersuchung der Partikelgröße und –größenverteilung, der Form und des inneren Aufbaus der Partikel wurde die Transmissionselektronenmikroskopie (TEM) an getrockneten Niederschlägen der Dispersionen auf Trägernetzchen eingesetzt. Die Dispersionen wurden so verdünnt, dass sich die Partikel vereinzelt abschieden. Die Elektronen können submikroskopische Polymerpartikel noch durchdringen, nicht aber die dichteren Silikapartikel, die deshalb schwarz erscheinen (Abb. 3.28a).

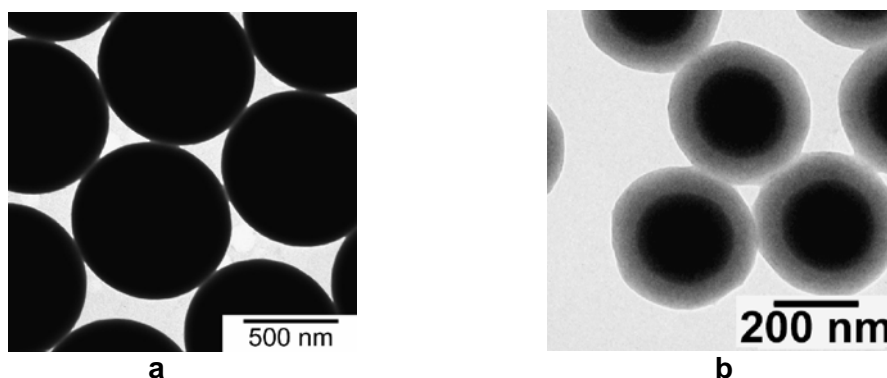


Abb. 3.28. TEM-Aufnahmen von Niederschlägen: (a) Silika-, (b) Silika-Polymer-CS-Partikel

Bei Silika-Polymer Hybridpartikeln war es deshalb möglich, die Schale getrennt vom Kern abzubilden und damit die Partikelarchitektur sichtbar zu machen (Abb. 3.28b). Bei der Interpretation der TEM-Aufnahmen müssen jedoch Veränderungen der Probe durch die Probenpräparation und die Elektronenbestrahlung berücksichtigt werden.⁴¹¹ Störende Effekte illustriert Abb. 3.29.

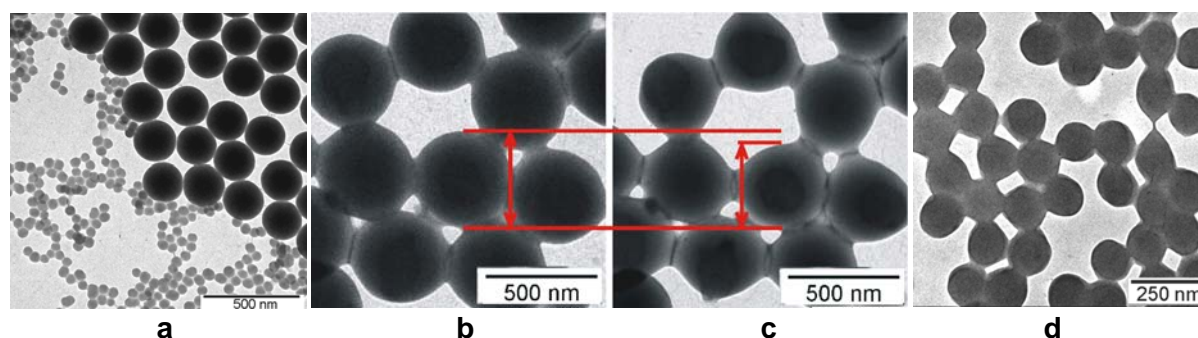


Abb. 3.29. TEM-Aufnahmen von Partikelniederschlägen: (a) Separation von SiO_2 -Partikeln mit unterschiedlichem Durchmesser während der Probenpräparation durch Trocknung; (b-d) Schädigung von PMMA-Partikeln im Elektronenstrahl; Partikelgröße (b) nach Beginn der Belichtung und (c) nach 1 min Belichtungsdauer, (d) Aggregation durch Verschmelzen benachbarter Partikel.

Die quantitative Bestimmung der Partikelgrößenverteilung wurde häufig durch eine Separation unterschiedlich großer Partikel während der Trocknung der Dispersionen erschwert. Abb. 3.29a zeigt als Beispiel die TEM-Aufnahme des Niederschlags einer Dispersion von SiO_2 -Partikeln mit bimodaler Partikelgrößenverteilung. Es war deshalb stets eine besondere Sorgfalt bei der Wahl der auszuwählenden Stichprobe notwendig, um eine repräsentative Aussage zu erzielen.

PMMA wird im Elektronenstrahl schon bei kurzer Belichtungszeit geschädigt und abgebaut. Abb. 3.29a und b zeigen, dass die Größe von PMMA-Partikeln schon nach kurzer Belichtung mit dem Elektronenstrahl abnahm. Beim Ausmessen von PMMA-Partikeln und –schalen wurden deshalb stets möglichst kurze Belichtungszeiten bei geringen Intensitäten des Elektronenstrahls eingehalten. Die Schädigung des Polymeren führte außerdem dazu, dass benachbarte Partikel im Elektronenstrahl zu Aggregaten verfilzten (Abb. 3.29d). Mit der TEM konnte bei der Beobachtung solcher Partikelaggregate nicht sicher entschieden werden, ob sie bereits in den Dispersionen vorhanden waren oder erst durch die Probenpräparation und –untersuchung gebildet wurden.

Die Größenbestimmung der Partikel mit der TEM wurde deshalb durch UV/vis-Spektroskopie an den durch Trocknung erhaltenen Opalschichten dieser Partikel ergänzt. Das Auftreten der Bragg-Reflexionen des Kristallgitters (Gl. 2.6 und 2.8) ermöglichte eine sehr genaue Bestimmung der Partikelgröße und, weil nur sehr monodisperse Partikel kristallisieren können,^{89,412-416} die qualitative Bestätigung der Monodispersität. Zur quantitativen Charakterisierung der Partikelqualität anhand der

Intensität und der Breite der Bragg-Peaks eignete sich die UV/vis-Spektroskopie allerdings nur begrenzt, weil die Güte der Opalschichten nicht nur von den Partikeln, sondern auch von der Präparationsmethode und vom Gehalt der Dispersionen an Salzen und Emulgatoren bestimmt wird.

Zur Bestimmung mikrometergroßer Aggregate von SiO_2 -Partikeln, deren Quantifizierung mit der TEM besonders schwierig war, wurden Dispersionen auch mit der statischen Lichtstreuung untersucht, wobei die winkelabhängige Streuung von Laserlicht an stark verdünnten Dispersionen gemessen und daraus unter Anwendung der Mie-Theorie eine Partikelgrößenverteilung errechnet wurde.⁴¹⁷

Mit verschiedenen Methoden wurde die Anbindung von Silanen auf den SiO_2 -Partikeln und damit der MEMO-Belegungsgrad (Gl. 3.9) charakterisiert. Zunächst wurde die Gravimetrie und die FTIR-Spektroskopie herangezogen. Dann wurde ein Farbstoff als Sondenmolekül der Oberflächenbeschaffenheit verwendet.^{418,419}

Von Nagao et al. wurde kürzlich über die selektive Adsorption des stark gefärbten Rhodamin auf PMMA-Partikeln berichtet.⁴²⁰ Diese Selektivität wurde ausgenutzt. Die Adsorption von Rhodamin auf SiO_2 -, MEMO-silanisierten SiO_2 - und PMMA-Partikeln wurde mit der UV/vis-Spektroskopie quantitativ ermittelt, woraus der MEMO-Belegungsgrad ermittelt werden konnte (Kap. 4). Außerdem wurde die Mischbarkeit der ethanolischen Suspensionen von SiO_2 - und MEMO-silanisierten SiO_2 -Partikeln mit verschiedenen Dispersionsmitteln, die gemäß ihren Hildebrand-Wechselwirkungsparametern von unpolar bis polar variiert wurden, überprüft.

Als Maß für den Ladungszustand der SiO_2 -Partikel in Wasser vor und nach der Oberflächenfunktionalisierung mit dem Silan MEMO wurde das Zetapotential mit einem elektroakustischen Messverfahren bestimmt. Die Partikel werden dabei in verdünnter Dispersion durch ein elektrisches Wechselfeld zu Schwingungen angeregt. Dadurch wird eine akustische Welle erzeugt, die als Ultraschall detektiert wird, dessen Amplitude bei Kenntnis der Partikeldichte, des Partikeldurchmessers und –volumenanteils sowie der Dichte, der Viskosität und der Dielektrizitätskonstante des Dispersionsmittels die elektrophoretische Beweglichkeit der Partikel und daraus eine Näherung für das Zetapotential liefert.⁴²¹ Durch Titration mit Salzsäure wurde die Abhängigkeit des Zetapotentials vom pH-Wert ermittelt.

3.3.3 Schichten und Filme

Schon im vorigen Abschnitt wurden Opalschichten angesprochen, weil sie sich als analytisches Hilfsmittel zur Charakterisierung der Partikelqualität eignen. Als Methoden wurden die TEM und die UV/vis-Spektroskopie genannt. Beide wurden naturgemäß auch dazu herangezogen, die Opalfilme zu

charakterisieren, denen diese Arbeit gewidmet war. Das Hauptgewicht der Analytik der Opalfilme lag auf den UV/vis-Spektren, die im Prinzip schon in Kap. 2.3.3 erläutert wurden. Im folgenden werden die Messungen etwas detaillierter beschrieben.

Winkelabhängige Transmissions-UV/vis-Spektren wurden mit einem Zweistrahl-Spektrometer aufgenommen, in dessen Probenstrahl ein drehbarer Halter für Objekträger und Filme eingebaut worden war (Abb. 3.30a). Die beleuchtete Fläche war etwa 2 mm breit und 10 mm hoch. Der Probenhalter ermöglichte zusätzlich die kontrollierte Dehnung von eingespannten Filmen senkrecht zur Drehebene.

Bei den Opalfilmen trat stets ein Sondereffekt auf, der von der ungeordneten Mittelschicht herrührt (Abb. 3.30b). Das Spektrum unterscheidet sich von dem einer Opalschicht (Abb. 2.9a) dadurch, dass an der niederwelligen Seite des Bragg-Peaks ein Halo erscheint.

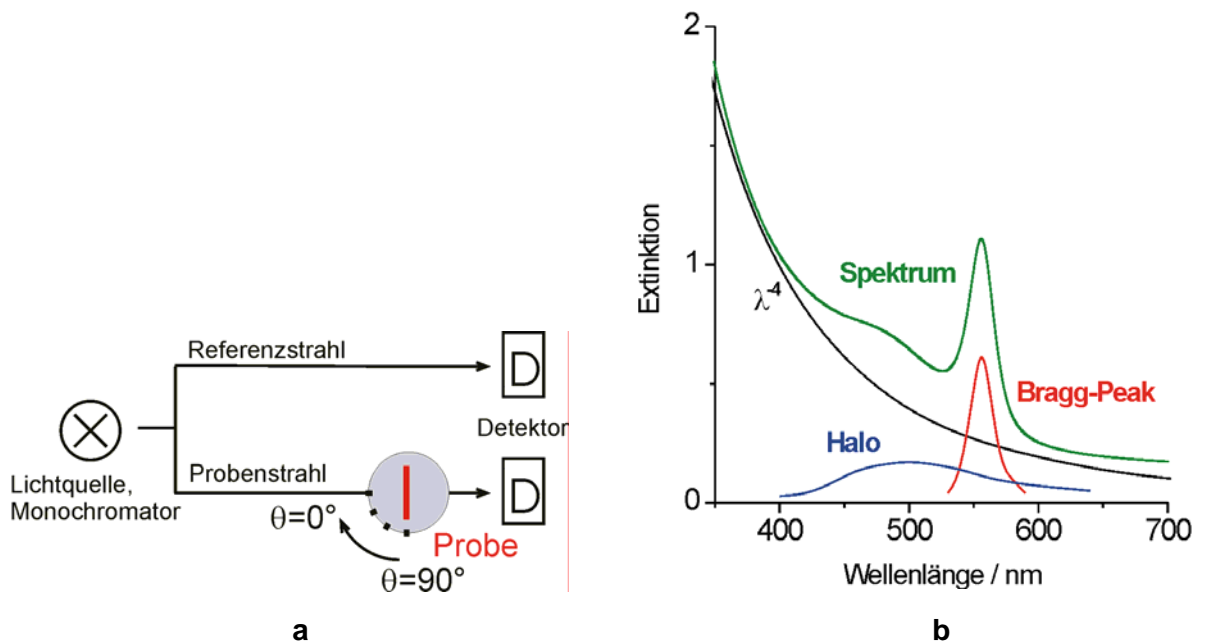


Abb. 3.30. UV/vis-Spektroskopie in Transmission: (a) Messaufbau mit drehbarer Probe ($0 \leq \theta \leq 90^\circ$); (b) Spektrum eines Opalfilms mit Auftrennung in die Grundlinie (λ^4), den Bragg-Peak und den Halo

Das Auftreten eines Halos in Streukurven ist aus der Röntgenweitwinkelstreuung an teilkristallinen Polymersystemen bekannt. Dort erscheint zusammen mit den Peaks, die die kristalline Fernordnung charakterisieren, stets ein Halo, der die Nahordnung in den amorphen Bereichen der Probe anzeigt. Der Halo in Abb. 3.30b könnte somit die Nahordnung der Partikel in einer ungeordneten, amorphen Mittelschicht des Opalfilms anzeigen. Dies trifft aber nicht zu, wie folgende Abschätzung beweist: Aus dem Bragg-Peak in Abb. 3.30b bei $\lambda_{111} = 588 \text{ nm}$ ergibt sich eine Periode der (111)-Ebene von $a_{111} = 188 \text{ nm}$ (Gl. 2.8) und aus dieser ein Partikeldurchmesser von $D = 255 \text{ nm}$ (Gl. 2.2 und Gl. 2.3). Der Abstand zwischen den Partikeln in einer amorphen Schicht müsste größer sein als dieser Durch-

messer, weshalb der Halo im Bereich von $\lambda > 2nD > 750$ nm auftreten sollte und nicht, wie in Abb. 3.30b, im viel kurzwelligeren Bereich von ungefähr 500 nm. In Kap. 6.1 wird bewiesen werden, dass dieser Halo tatsächlich nicht amorphe Unordnung anzeigt, sondern von multikristalliner Ordnung in der Mittelschicht der Opalfilme herrührt.

Die oberflächennahe Ordnung in den Opalfilmen und die Ordnung in dünnen Opalschichten wurde mit winkelabhängigen UV/vis-Spektren in Reflektion charakterisiert. Die Geometrie der Anordnung wurde schon in Abb. 2.6a spezifiziert. Meistens wurde der Detektor in den Glanzwinkel der (111)-Reflektion gestellt, zuweilen auch in die benachbarten Winkel des Reflektionssektors, um die Aufächerung des reflektierten Lichts zu erfassen. Einige Spektren wurden auf absolute Reflektivität kalibriert, die in den folgenden Kapiteln dann in Prozent der eingestrahnten Intensität angegeben wird. Relative Reflektivitäten, die nur den Vergleich der Proben einer Serie untereinander erlauben, werden in den Spektren ohne Achsenbeschriftung angegeben.

Mit einem Spektrometer mit Glasfaseroptik wurden relative Reflektivitäten gemessen. Lichtquelle war eine Deuterium/Wolfram-Halogenlampe. Der beleuchtete Fleck der Probe hatte bei senkrechter Beleuchtung einen Durchmesser von nur etwa 3 mm. Diese Methode wurde deshalb für die anorganischen Invers- und Doppelopale in Kap. 6 bevorzugt, weil dort nur kleine Probenflächen in guter Qualität vorhanden waren. Da bei diesem Spektrometer wegen der Glasfaseroptik Lichtquelle und Detektor unabhängig voneinander in beliebige Anordnung gebracht werden können, wurde es zuweilen auch dazu verwendet, den ganzen Reflektionssektor auszumessen (Kap.5). Mit einem Zweige-Glasfaserbündel (Y-Faser) gelangen auch Messungen unter einem Beleuchtungs- und Reflektionswinkel von 90° .

Die Wellenlängenabhängigkeit der Halogenlampe wurde korrigiert, indem die Reflektionsspektren der Proben $I_{\text{Probe}}(\lambda)$ stets auf das unter gleichen Bedingungen gemessene Referenzspektrum $I_{\text{Standard}}(\lambda)$ eines diffus streuenden Weißstandards (Spectralon) bezogen wurden:

$$I(\lambda) = \frac{I_{\text{Probe}}(\lambda)}{K \cdot I_{\text{Standard}}(\lambda)} \quad 3.12$$

Mit dem Skalierungsfaktor K wurden die Basislinien der Spektren von Standard und Probe außerhalb des Bereichs des Bragg-Peaks auf gleiche Intensität gebracht, um den Einfluß des unterschiedlichen Oberflächenglanzes auszugleichen.

Absolute Reflektivität wurde mit einem UV/vis/NIR-Spektrometer für die Farbmeterik gemessen, das relativ große, plane Probenflächen erfordert ($2 \times 2 \text{ cm}^2$). Die Spektren wurden mit der zugehörigen Farbmeterik-Software ausgewertet und mit Vergleichsmessungen einer Schwarzfalle und eines Spectralon-Weißstandards auf absolute Reflektivitäten kalibriert. Zwei Meßgeometrien wurden ver-

wendet. Zum Einen wurde mit einer integrierenden Kugel (Ulbricht-Kugel, Abb. 3.31a) mit einem Durchmesser von 15 cm unter einer Beleuchtung von 8° zur Normalen (entsprechend $\theta = 82^\circ$) und Detektion des diffus gestreuten Lichtes gemessen. Die gerichtete Bragg-Reflektion der (111)-Ebenen wurde durch eine Differenzmessung mit und ohne Glanzfalle ermittelt. Die Glanzfalle hatte eine Öffnung von $3,5 \times 3,5 \text{ cm}^2$.

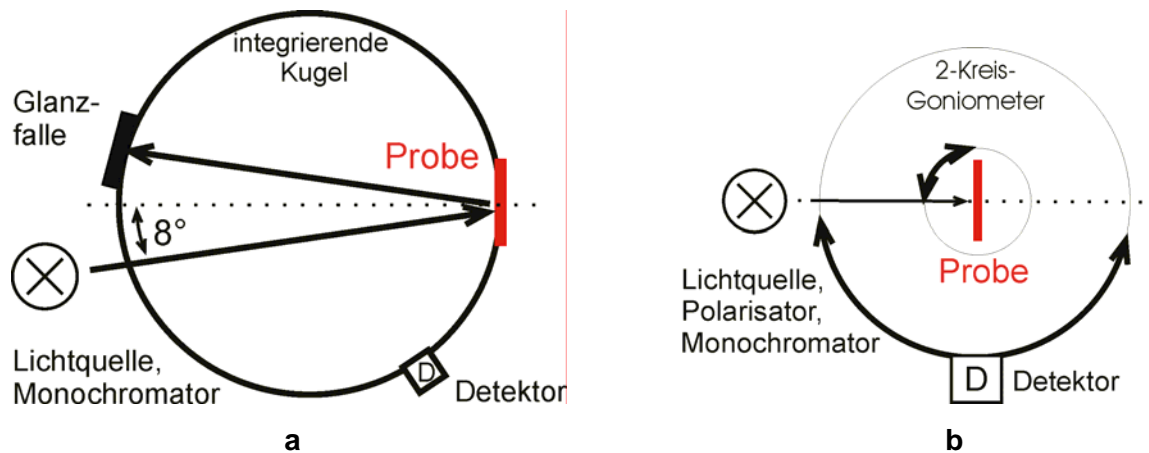


Abb. 3.31. Messgeometrien für absolute Reflektivitäten: (a) Messung mit integrierender Kugel und Glanzfalle, (b) Messung mit einem Goniometerwerkzeug.

Polarisations- und winkelabhängige Messungen absoluter Reflektivitäten wurden andererseits mit einem Goniometerwerkzeug, dessen Aufbau in Abb. 3.30b skizziert ist, durchgeführt. Wegen der Verdeckung der Lichtquelle durch den Detektor waren Messungen im Glanzwinkel nur für Beleuchtungswinkel $\theta < 75^\circ$ möglich.

Während die UV/vis-Spektroskopie die Messung der Ordnung größerer Bereiche der Proben erlaubt, konnte mit der Elektronenmikroskopie nur die lokale Ordnung in Opalfilmen und -schichten charakterisiert werden.

Bei Opalschichten, die wegen ihrer pulverähnlicher Konsistenz nicht schneidbar waren, wurde bevorzugt die Rasterelektronenmikroskopie (REM) verwendet. REM-Aufnahmen zeigen stets eine Aufsicht der Proben, weshalb die innere Struktur der Schichten an Brüchen oder Rissen untersucht wurde.

Bei den Opalfilmen war die REM nicht hilfreich, weil deren Oberfläche immer strukturlos glatt ist. Stattdessen wurde die TEM an Ultradünnschnitten eingesetzt, die sich bei der Untersuchung von Polymer-CS-Opalfilmen in älteren Arbeiten bereits bewährt hatte.^{43,422} Dort wurden Proben aus den Opalfilmen (sogenannte Trimmkörper) zur Fixierung in Epoxidharz eingebettet und dann bei einer Temperatur weit unterhalb der Glasübergangstemperatur der Polymere mit einem Diamantmesser in einem

Ultramikrotom geschnitten. Die Beispielbilder in Abb. 2.2, 2.8 und Abb. 3.26 beweisen die Aussagekraft der Bilder.

Die Hybridopalfilme waren jedoch viel schwieriger als Polymer-CS-Opalfilme zu schneiden. Die harten Silikakerne konnten nicht durchgeschnitten werden. Das Diamantmesser des Ultramikrotoms suchte sich deshalb etwas willkürlich einen Weg zwischen den Kernen, wobei viele davon ausgespalten wurden. Solche Schnitte vermitteln den irreführenden Eindruck von Unordnung (Abb. 3.32). Zuweilen, wenn auch selten, wurde eine (hkl)-Ebene aber präzise getroffen und konnte abgebildet werden (Kap. 5). Auf diese Weise konnte selbstverständlich auch mit großen Bilderserien kein repräsentativer Überblick über die Ordnung in den Opalfilmen gewonnen werden.

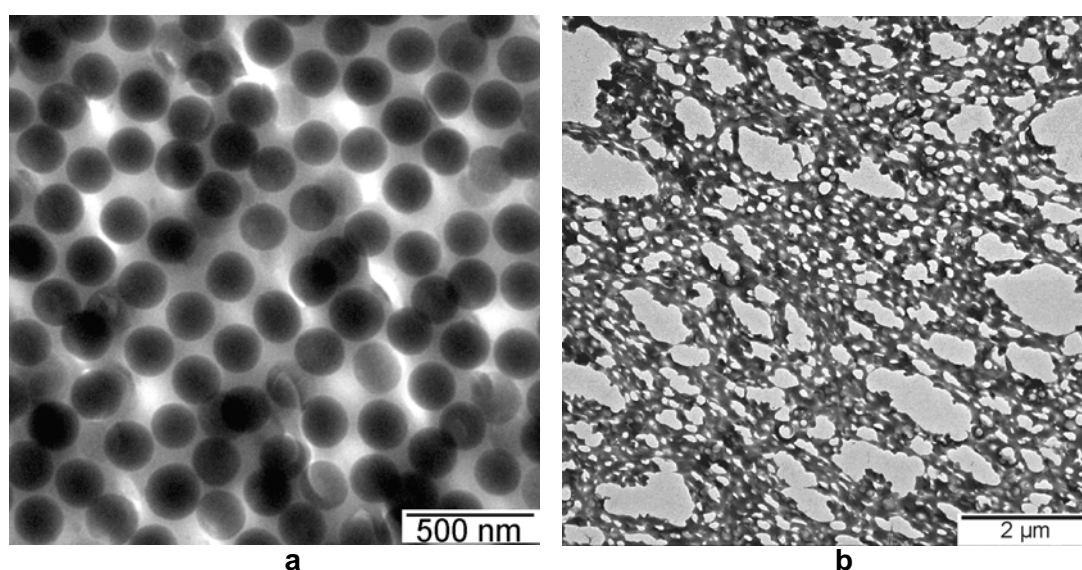


Abb. 3.32. TEM-Aufnahmen von stark beim Schneiden geschädigten Ultradünnschnitten mit einer Sollschnittdicke von 75 nm: (a) Hybridopalfilm, SiO_2 -Partikel schwarz, (b) polymerer Inversopalfilm

Im Gegensatz zu der Technik für rein polymere Opalfilme gelangen die guten Schnitte eher bei Temperaturen nur wenig unterhalb der Glas temperatur, bei denen die Polymermatrix ausreichend elastisch war, und bei höheren Schnittdicken, die dem SiO_2 -Partikeldurchmesser nahe kommen.

Ebenfalls schwierig waren die polymeren Inversopalfilme zu schneiden. Das Diamantmesser deformierte die Struktur stark, bei den Filmen mit höchster Porosität sogar bis zum Porenkollaps (Abb. 3.32b). Gute Schnitte erforderten mit zunehmender Porosität immer höhere Schnittdicken, weshalb Einzellagen der Poren nur bei geringer Porosität abgebildet werden konnten. Außerdem war die Struktur nahe der Filmoberfläche nicht abbildbar, da diese beim Einbetten der Proben vom Epoxidharz durchdrungen und geschädigt wurde.

Alternativ zur Elektronenmikroskopie wurde stellenweise auch die Rasterkraftmikroskopie (AFM) eingesetzt, in der die Probenoberfläche mit einer Spitze abgetastet wird. Verwendet wurde der Contact-Mode, bei dem die Spitze in einem geringen Abstand die Oberfläche abtastet, in dem sie bereits repulsive Wechselwirkungen erfährt. Bei harten Objekten wird auf diese Weise die Topographie der Oberfläche abgebildet, bei mehrphasigen Oberflächen wird der Topographie eine Variation der Moduln überlagert, so dass weiche und harte Bereiche ertastet und bei einer glatten Oberfläche als scheinbare Topographie abgebildet werden. Mit dieser Technik konnte bei weichen Hybridfilmen die Anordnung der obersten Lage der Silikakugeln unter der glatten Oberfläche abgebildet werden, ohne dass eine spezielle Probenpräparation erforderlich war. Bei polymeren Inversopalen konnte die Anordnung von offenen Poren an der Filmoberfläche untersucht werden.

4 Silika-Polymer-Hybridpartikel

In diesem Kapitel wird die in Abb. 4.1 dargestellte fünfstufige Synthesestrategie für CS- und C_iS -Partikel eingehend beschrieben. In der ersten Stufe (I) entstehen in Ethanol die Silikakerne, die dann mit einem Silan hydrophobisiert werden (II). Das Sol der silanisierten Partikel wird dann in eine wässrige Dispersion umgewandelt (III), in der die Emulsionspolymerisation vonstatten geht.

Bei den C_iS -Partikeln für die Präparation von Opalfilmen (Kap. 5) werden die Silikakerne in zwei Stufen zunächst mit einer vernetzten Zwischenschicht (IV) und dann erst mit der Außenschale (V) umhüllt. Bei den CS-Partikeln für die Präparation von Doppelopalschichten werden die Kerne nur einfach umhüllt (IV).

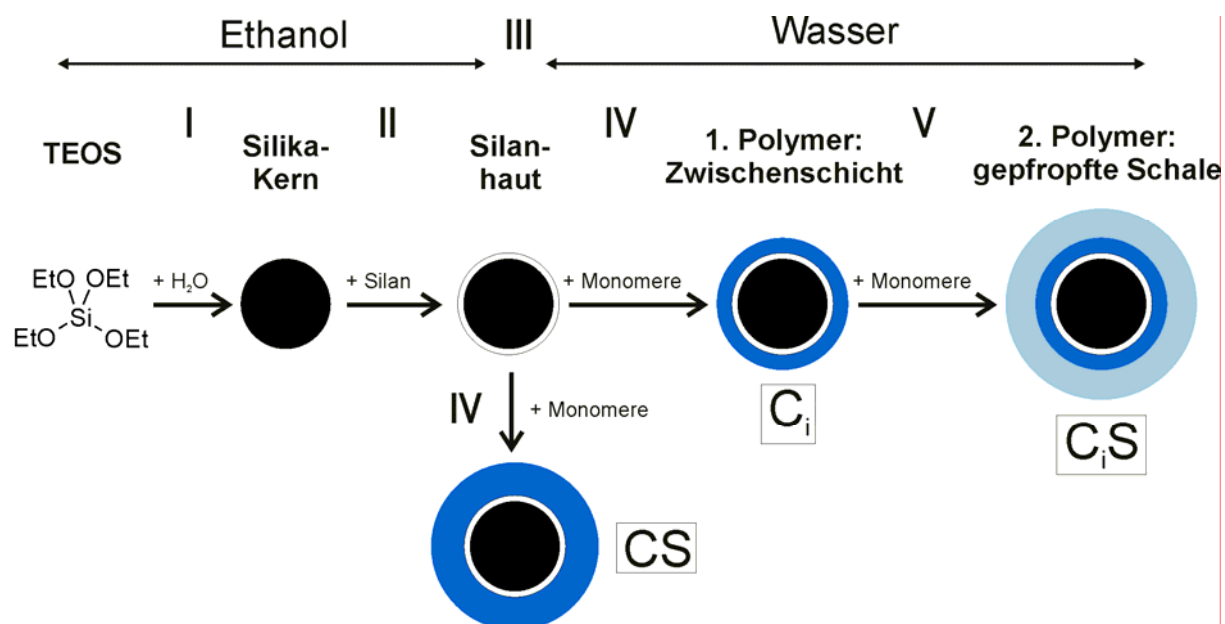
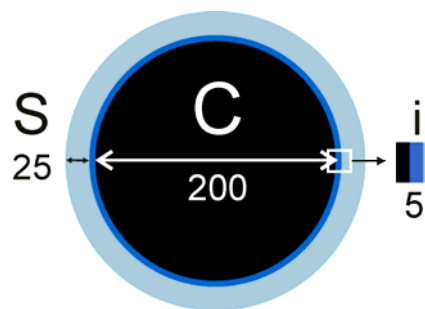


Abb. 4.1. Zusammenschau aller Stufen der Partikelsynthese

Die Größe der Partikel und die C:I:S-Zusammensetzung wurde in weiten Grenzen variiert, um die Grenzen der Methoden auszuloten. Der Fokus lag aber auf opalfilmtauglichen Partikeln, bei denen der Volumenanteil ϕ_{CI} des immobilen Kerns, der aus dem eigentlichen Silikakern und der vernetzten Zwischenschicht besteht, im Bereich von $45 \text{ Vol.}\% < \phi_{CI} < 60 \text{ Vol.}\%$ gehalten werden muss. In Abb. 4.2 ist die Architektur eines typischen C_iS -Partikels maßstabsgerecht dargestellt.

Abb. 4.2. Architektur eines typischen Silika-Polymer C_PS-Partikels



Bei den Silika-Polymer Hybridfilmen war noch ein weiterer Gesichtspunkt zu beachten: Für die Invertierung dieser Opalfilme zu Inversopalen (Abb. 1.7) müssen die Silikakerne möglichst zugänglich sein, weshalb sie nicht zu weit voneinander getrennt werden dürfen. Deshalb wurde bei Opalfilmen für die Invertierung an der oberen Grenze des Kerngehalts ϕ_{CI} gearbeitet, um die Schalen dünn zu halten.

Bei allen Stufen in Abb. 4.1 wurde der chemische Mechanismus erhellt, da dieser nur recht unvollkommen bekannt war.

4.1 Silikapartikel

Die Silikapartikel (Stufe I in Abb. 4.1) wurden mit der Methode von Stöber durch Hydrolyse und Kondensation von Tetraethylorthosilan (TEOS) in ammoniakalischem, wasserhaltigem Ethanol synthetisiert (Kap. 3.1.1.2).⁴¹ Ethanol und TEOS wurden gewählt, weil mit dieser Kombination stabile SiO₂-Sole aller in dieser Arbeit angestrebten Partikelgrößen erhalten werden können.^{179,423}

Dem Modell von LaMer (Kap. 3.1.1.2) folgend wurden zuerst Silikakeime gebildet, die dann stufenweise vergrößert wurden, wobei die TEOS-Konzentration immer unterkritisch niedrig gehalten wurde, so dass keine sekundären Keime entstehen konnten.¹⁹⁴

Die Ansätze werden durch den Silangehalt c_{TEOS} und die Molverhältnisse x_{H_2O} und x_{NH_3} von Wasser und Ammoniak mit dem Silan charakterisiert (Gl. 3.2, 3.3) und die entstehenden Silika-Sole ebenfalls durch x_{H_2O} und x_{NH_3} sowie durch den Massengehalt w_{SiO_2} an Silika (Gl. 3.1). Zunächst wurde aus TEOS, Ethanol, Wasser und 25%iger, wässriger Ammoniaklösung ($x_{H_2O} = 12$, $x_{NH_3} = 4$ und $c_{TEOS} = 0,157$ mol/L) bei 45°C in 4 h eine Saadispersion nanoskopischer Silikapartikel ($w_{SiO_2} = 9.4$ g/L, Durchmesser $D = 39$ nm) erzeugt. Die erhöhte Temperatur wurde gewählt, weil dort kleinere Partikel entstehen.¹⁷⁹ Bei noch höheren Temperaturen ging Ammoniak verloren.

Die Saatpartikel wurden bei 35°C in meistens mehr als 10 Stufen vergrößert. Dazu wurde die Saatdispersion zunächst in zwei Wachstumsstufen auf die Zusammensetzung $w_{\text{SiO}_2} = 19 \text{ g/L}$, $x_{\text{H}_2\text{O}} = 6,3$ und $x_{\text{NH}_3} = 2,1$ gebracht, wobei die Partikel einen Durchmesser von $D = 57 \text{ nm}$ erreichten. Bei allen weiteren Wachstumsstufen wurde das Sol zunächst mit Ethanol, Wasser und Ammoniaklösung immer wieder auf $w_{\text{SiO}_2} = 11 \text{ g/L}$ verdünnt, worauf so viel TEOS zugegeben wurde, dass sich die Molverhältnisse $x_{\text{H}_2\text{O}} = 15$ und $x_{\text{NH}_3} = 5$ einstellten. Damit verlief jede Stufe unter gleichen Bedingungen. Pro Tag wurden im Abstand von 8 h zwei Stufen gestartet, ausreichend für völligen Umsatz des TEOS.

Die jeweils zugegebene TEOS-Menge war so veranschlagt, dass sich bei vollständigem Umsatz der Partikeldurchmesser D_i pro Stufe um 20 % erhöht, so dass nach i Stufen folgende Größe erreicht wurde:

$$D_i = 1.2^{i-1} D_1 \quad 4.1$$

Nach jeder Stufe erreichte das System einen Silikagehalt von $w_{\text{SiO}_2} = 19 \text{ g/L}$. Bei höheren Konzentration wurden häufig Partikelaggregate gefunden. Aggregate wurden auch bei erniedrigter Ammoniakkonzentration sowie bei zu starkem Rühren erzeugt.⁴²⁴

Beimischungen kleinerer Silikapartikel aufgrund von Sekundärnukleation wurden bei erhöhten TEOS-Konzentrationen entdeckt, vor allem bei späten Stufen mit schon großen Primärpartikeln. Deshalb wurden bei Partikeln mit Durchmessern über $D = 300 \text{ nm}$ die späteren Stufen halbiert, um TEOS-Konzentrationsspitzen zu vermeiden.

4.1.1 Transmissionselektronenmikroskopie

Der Durchmesser der Silikapartikel D und seine Standardabweichung σ (Glg. 3.4) wurden in transmissionselektronenmikroskopischen Aufnahmen (TEM) ausgemessen. Die Präparate wurden durch Niederschlagen verdünnter Sole auf Kupfernetzchen hergestellt.

In Abb. 4.3 werden die Saatpartikel zusammen mit denen des Endprodukts einer 18-Stufen-Synthese gezeigt. Der Vergrößerungsfaktor ist enorm: Die Saatpartikel mit $D = 39 \text{ nm}$ sind so klein, dass eine einzige Kugel des Endprodukts mit $D = 850 \text{ nm}$ in Abb. 4.3b die ganze Bildfläche in Abb. 4.3a abdeckt.

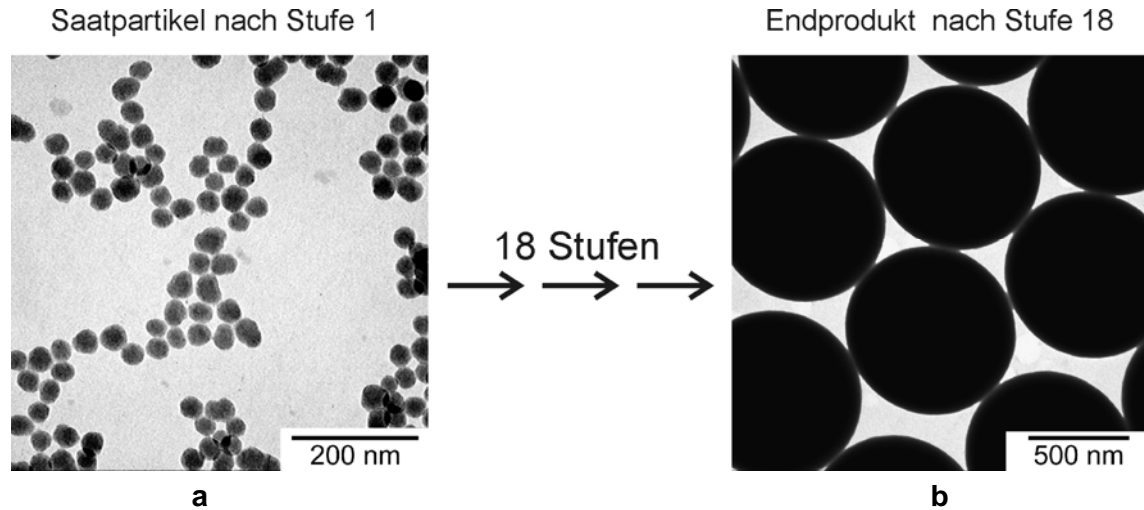
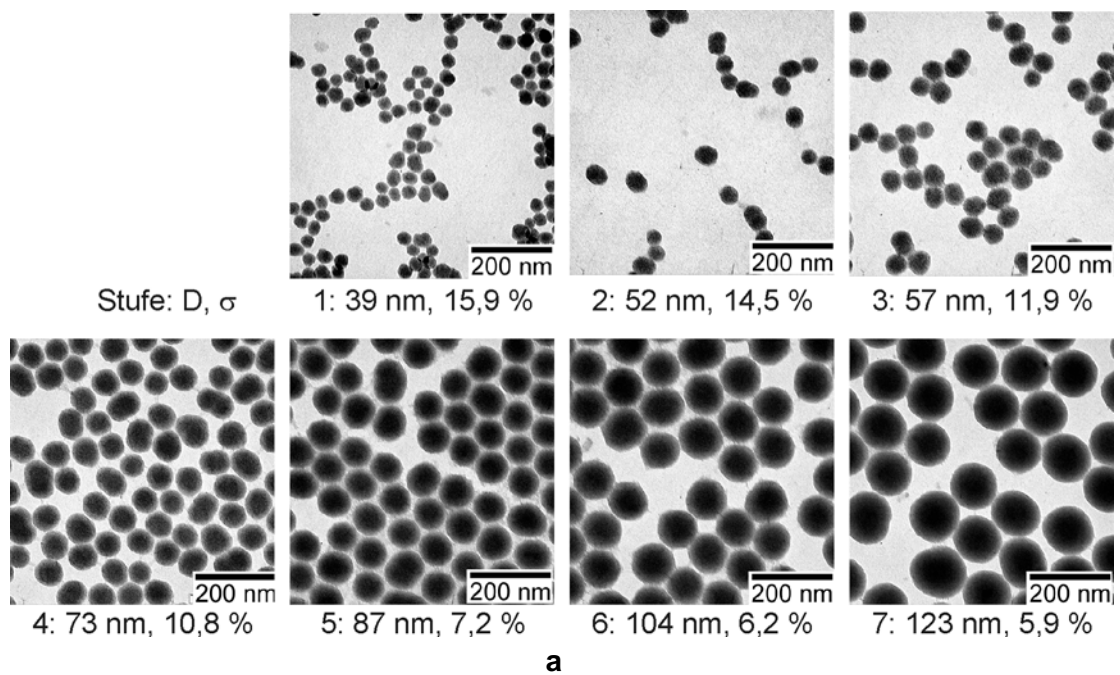


Abb. 4.3. SiO_2 -Saatpartikel und Endprodukt einer 18stufigen Synthese monodisperser SiO_2 -Partikel

In Abb. 4.4 wird die ganze Stufenabfolge präsentiert. Angegeben sind der mittlere Durchmesser D und die Standardabweichung σ .



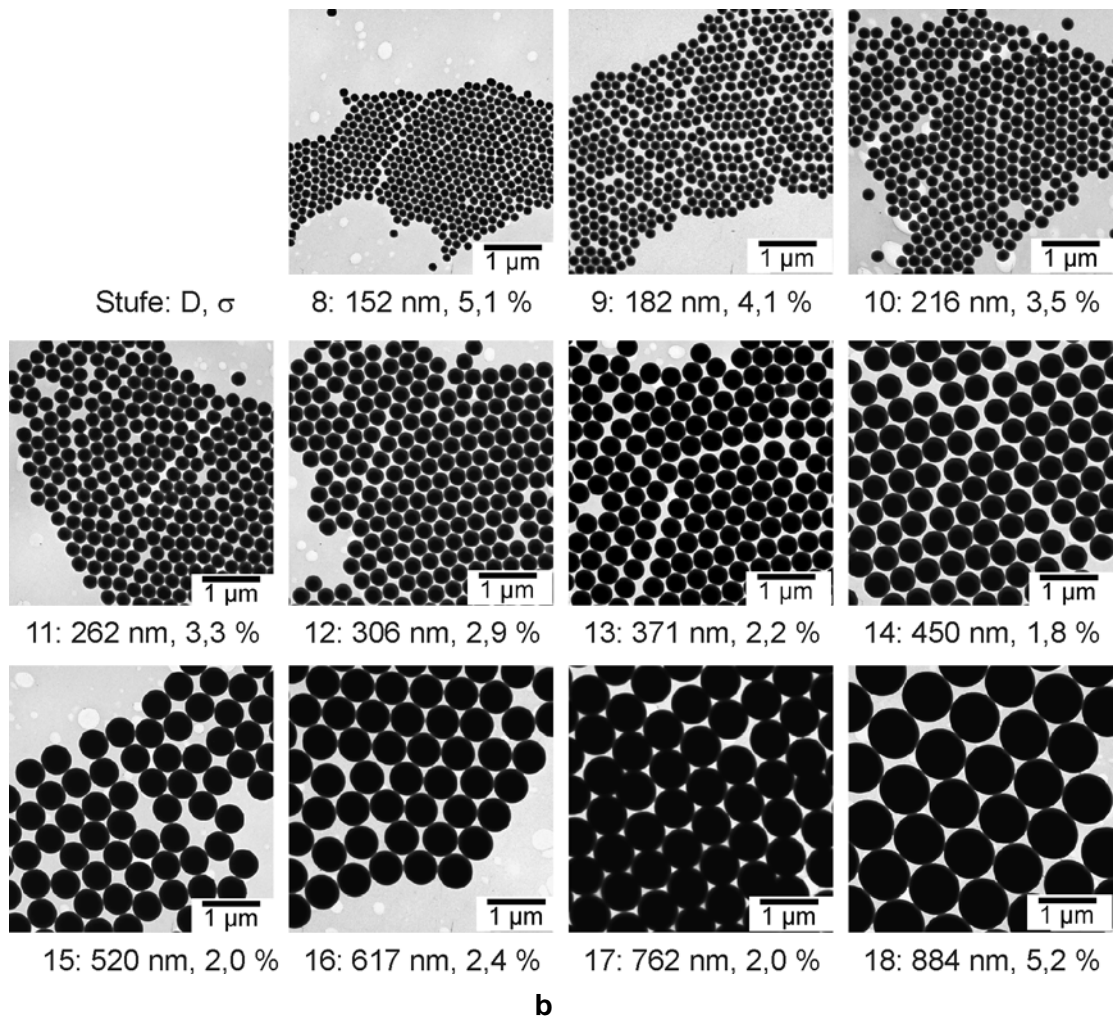


Abb. 4.4. Stufen der Silikasyntese: (a) 1-7, (b) 8-18, mittlerer Durchmesser D in [nm] und Standardabweichung σ in [%] (verschiedene Skalen in (a) und (b)).

In Abb. 4.5 werden die Daten zusammengefasst. Die aus der Rezeptur berechnete Zunahme der Partikelgröße (Gl. 4.1) in Abb. 4.5a wird bestätigt, woraus auf vollständigen Umsatz in jeder Stufe zu schließen ist. Mit Abb. 4.5b wird das nach Gl. 3.5 unter Reaktionskontrolle erwartete selbstschärfende Wachstum bestätigt. Die anfänglich starke, in Abb. 4.3a auffällige Polydispersität fällt nach der Stufe 8, bei $D_8 = 152$ nm, unter die Grenze $\sigma = 5\%$, unter der von Monodispersität gesprochen werden kann. Damit war gesichert, dass im für Opalfilme relevanten Bereich von 150 nm – 300 nm monodisperse Silikakerne hergestellt werden konnten.

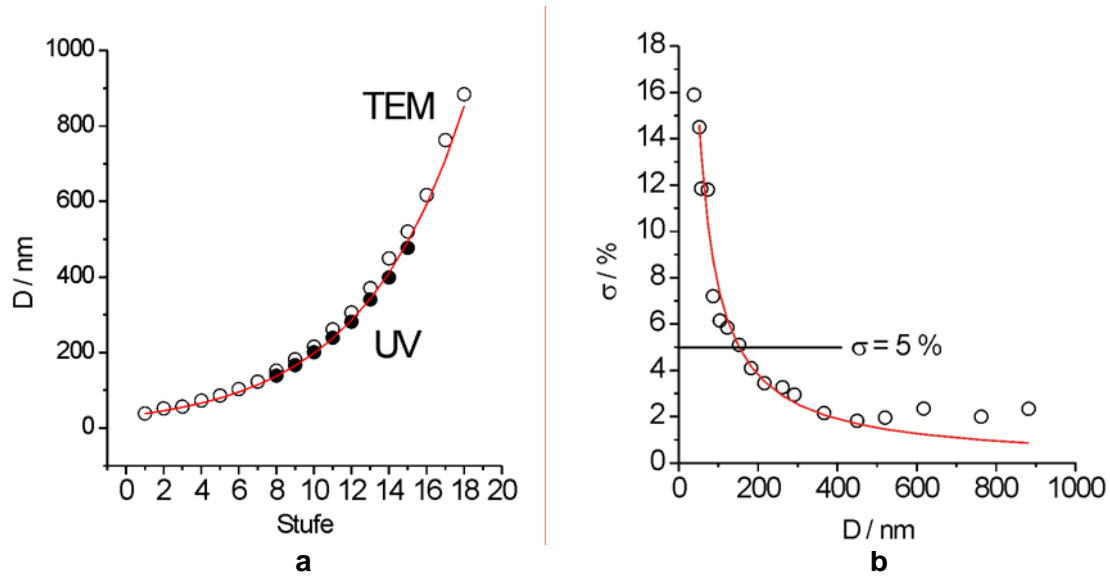


Abb. 4.5. Vergleich von experimentellen Daten (Kreise) mit den Erwartungskurven (rote Linien) für das Wachstum der SiO_2 -Partikel im Stufenprozess: (a) Entwicklung der Partikelgröße D nach Gl. 4.3; (b) invers lineare Abnahme der Polydispersität σ nach Gl. 3.5. Die Daten wurden aus TEM-Aufnahmen und für D auch aus UV/vis-Untersuchungen an Opalschichten ermittelt.

Man hätte diese Polydispersität auch von Anfang an vermeiden können: Saatpartikel mit enger Größenverteilung konnten in Mikroemulsion hergestellt werden,⁴²⁵⁻⁴²⁸ die Partikel mit einem Durchmesser von $D = 50$ nm bei nur $\sigma = 7\%$ Standardabweichung lieferte (Abb. 4.6). Mit diesen Keimpartikeln können schon nach kurzem Wachstum monodisperse Partikel erzeugt werden.^{429,430}

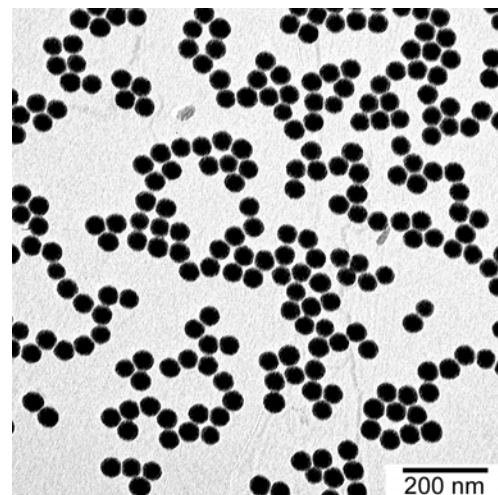


Abb. 4.6. TEM-Aufnahme von fast monodispersen Silika-Saatpartikeln mit einem Durchmesser von etwa 50 nm, hergestellt in Mikroemulsion

Der Nachteil der Mikroemulsion ist jedoch ein hoher Gehalt an Emulgatoren, der eine Aufreinigung mit Zentrifugations- und Waschzyklen notwendig macht. Dieser Weg wurde deshalb nicht weiter verfolgt.

In Abb. 4.7 werden fehlerhafte Produkte gezeigt, die beim Stöber-Prozess auftraten. Zu starkes Rühren führte zu kleinen Aggregaten (Abb. 4.7a).⁴²⁴ Im Spätstadium der Synthese sehr großer Partikel erscheinen sekundärnukleierte, kleinere Partikel (Abb. 4.7b).

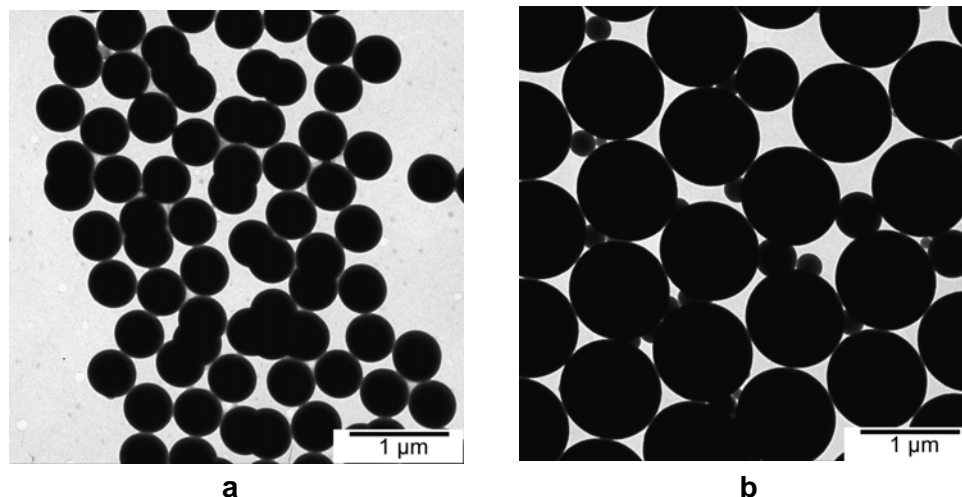


Abb. 4.7. Fehlpartikel im Stufenverfahren: (a) aggregierte Partikel wegen zu starken Rührens, (b) kleine Sekundärpartikel bei besonders großen Silikapartikeln

4.1.2 UV/vis-Spektroskopie

Ergänzend zur TEM-Analyse wurde die UV/vis-Spektroskopie qualitativ und quantitativ zur Partikelcharakterisierung herangezogen.

In Abb. 4.8a sieht man, wie die Sole der frühen Stufen mit gelblich-rötlicher Verfärbung zunehmend eintrüben. Die Transmission nimmt aufgrund von Lichtstreuung an den Partikeln ab, ausgehend von kleinen Wellenlängen (Abb. 4.8b,c). Diese Trübungsmessungen wurden als Schnelltest verwendet, um neue Chargen der Standardrezeptur in den ersten Wachstumsschritten zu überprüfen. Dazu wurden die Kalibrierkurven in Abb. 4.8c genutzt.

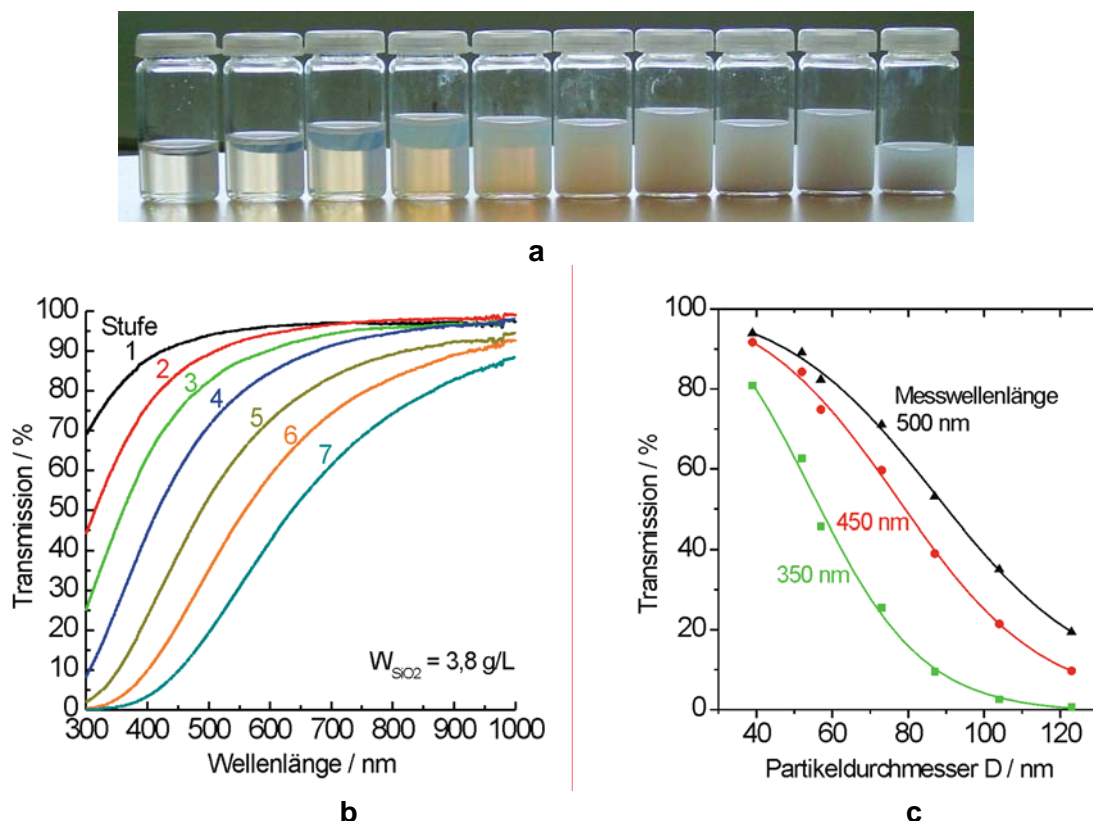


Abb. 4.8. UV-vis-Trübungsmessungen an frühen Stufen: (a) Trübung der Silika-Sole der Stufen 1-10, (b) UV/vis-Transmission an diesen Solen (auf $w_{SiO_2} = 3,8 \text{ g/L}$ verdünnt), (c) Transmission bei drei Wellenlängen als Funktion des Durchmessers D

Die späteren Stufen konnten viel detaillierter spektroskopiert werden, weil die Partikel groß genug waren, um ihren Opalschichten sichtbare Farben zu verleihen. Dazu wurden die Silikapartikel mit der Technik des vertikalen Trocknens (Kap. 3.2.1) auf Objektträgern zu Opalschichten geordnet. In den UV/vis-Spektren in Abb. 4.9a äußert sich das Partikelwachstum in der Rotverschiebung des Bragg-Peaks λ_{111} . Bei den letzten Stufen sind ungefähr bei $\lambda_{111}/2$, wie schon in Abb. 2.9a, zudem photonische Obertöne erkennbar, die den hohen Ordnungsgrad in den Opalschichten unterstreichen. Bei sehr späten Stufen mit besonders großen Partikeln erscheint der Bragg-Peak verbreitert, da extrem dünne Schichten ($< 5 \mu\text{m}$ dick) verwendet werden mussten, weil sonst die photonischen Signale nicht mehr aufgelöst worden wären.

Alle Stufen wurden winkelabhängig vermessen. In Abb. 4.9b wird an einem Beispiel die winkelabhängige Peakverschiebung (Abb. 2.10a) gezeigt. Aus diesen Daten wurde mit Gl. 2.10 die Periode des Opalgitters a_{111} und aus dieser nach Gl. 2.3 der Partikeldurchmesser D ermittelt. Wie Abb. 4.5a beweist, stimmten die so bestimmten Werte mit denen aus der TEM-Auswertung überein.

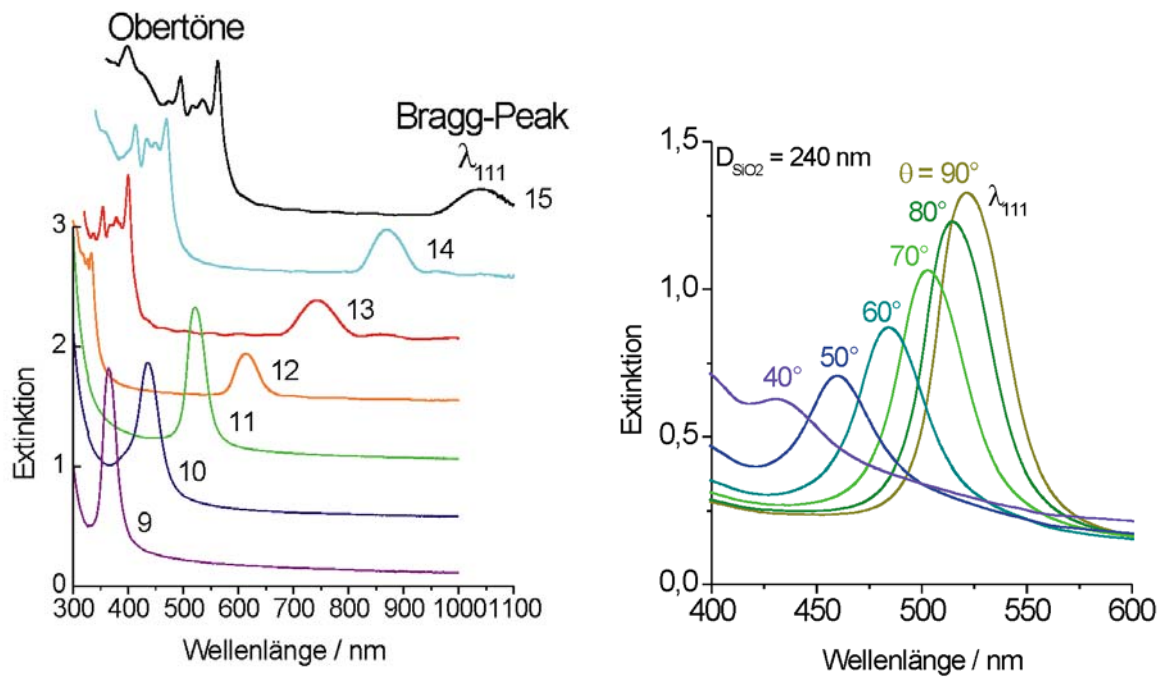


Abb. 4.9. UV-vis-Transmissionspektren von Opalschichten aus Silikapartikeln:

(a) späte Stufen, aufgenommen bei senkrechtem Lichteinfall (die Kurven sind senkrecht gestaffelt),

(b) Stufe 11, aufgenommen bei verschiedenen Einfallswinkeln θ

4.1.3 Dichte und Brechungsindex

Die Dichte von SiO_2 -Partikeln mit $D \cong 200 \text{ nm}$ Durchmesser wurde aus der in einem Pyknometer gemessenen Dichte einer ethanolischen Dispersion mit $w_{\text{SiO}_2} = 11 \text{ Gew.}\%$ und der Dichte von Ethanol zu $\rho_{\text{SiO}_2} = 2,0 \text{ g/cm}^3$ bestimmt, in Übereinstimmung mit der Literatur.^{179,206,431} Dies spricht für eine geringfügige Porosität der Partikel.

Für die Bestimmung des Brechungsindex n_{SiO_2} wurde ausgenutzt, dass SiO_2 -Sole kaum Trübung zeigen, wenn der Brechungsindex der Partikel mit dem des Dispersionsmittels übereinstimmt.^{216,432} Dispersionen mit $w_{\text{SiO}_2} = 7 \text{ g/L}$ von SiO_2 -Partikeln mit dem Durchmesser $D = 200 \text{ nm}$ im niedriger brechenden Ethanol und im höher brechenden Dimethylsulfoxid wurden mit Ultraschall hergestellt. Dann wurde das Mischungsverhältnis der beiden Dispersionen mit der geringsten Trübung bei $\lambda = 589 \text{ nm}$ und 20°C festgestellt. Der Brechungsindex dieser Mischung, die als isorefraktiv angenommen wurde, entspricht dem der SiO_2 -Partikel. Im Abbe-Refraktometer wurde literaturkonform $n_{\text{SiO}_2} = 1,45$ gemessen.^{206,431}

4.2 Silanisierung

Die Silikapartikel eignen sich wegen ihrer polaren SiOH-Oberflächenfunktionen nicht für Kern-Schale-Hybridpartikel (Kap. 3.1.3). Deshalb wurden sie mit einem der Alkyltrialkoxysilane $\text{SiR}(\text{OMe})_3$ in Abb. 4.10, meistens mit Methacryloxypropyltrimethoxysilan (MEMO), beschichtet (Schritt II in Abb. 4.1). Das Verfahren lehnte sich an Angaben von Philipse und Vrij an.²¹⁶ Das Silan wurde bei Raumtemperatur dem ethanolischen Stöber-Sol zugesetzt und dann mit dem darin noch enthaltenen Wasser und Ammoniak 4 h bei 60°C hydrolysiert und mit den Silanolgruppen der Silikaoberfläche kondensiert. Die Kondensationsreaktion mit der Silikaoberfläche wurde forciert, indem das Wasser durch Zugabe von absolutem Ethanol und Abdestillieren des Azeotrops entfernt wurde. Gleichzeitig wurde der Feststoffgehalt auf etwa $w_{\text{SiO}_2} = 84 \text{ g/L}$ erhöht.

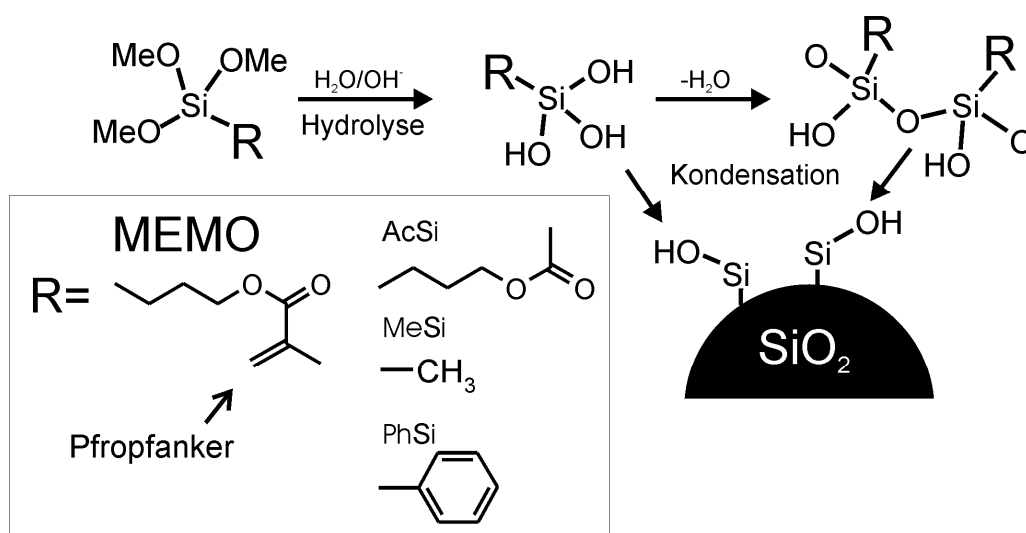


Abb. 4.10. Alkyltrialkoxysilane und ihre Kondensation mit der Silikaoberfläche. MEMO verfügt mit seiner Methacrylgruppe über einen Pfropfanker für Polymerschalen.

Im Folgenden werden Versuche zur Belegung der Silikaoberflächen mit MEMO beschrieben. Als charakteristischer Parameter für die MEMO-Konzentration wird stets der Belegungsgrad nach Gl. 3.9 angegeben. Dabei wird unterschieden zwischen Soll-Werten ℓ_{MEMO}^* des Belegungsgrads, die sich aus der MEMO-Menge im Ansatz ergeben, und Ist-Werten ℓ_{MEMO} , die experimentell bestimmt wurden.

Die Verknüpfung des MEMO mit der Silikaoberfläche wurde an durch Zentrifugieren abgetrennten Silikapartikeln untersucht, die mit Ethanol gewaschen wurden, um freies Silan zu entfernen. Die Analyse der Silanschicht auf diesen Partikeln gestaltete sich schwierig. Beschrieben werden die FTIR-Spektroskopie, die Thermogravimetrie (TGA), Zetapotentialmessungen sowie Misch- und Adsorptionsversuche, aus denen sich immerhin ein recht klares Bild ergab. Dieses konnte durch die

Analyse der Versuche zum Aufwachsen von Polymerschalen in Kap. 4.4 noch erweitert und vervollständigt werden.

4.2.1 FTIR-Spektroskopie

Mit FTIR-Spektroskopie wurde das fixierte MEMO qualitativ nachgewiesen. Trotz des geringen Anteils an MEMO an diesen Partikeln sind in Abb. 4.11 charakteristische Peaks erkennbar.^{317,433} Für eine quantitative Auswertung eigneten sich die Daten aber nicht.

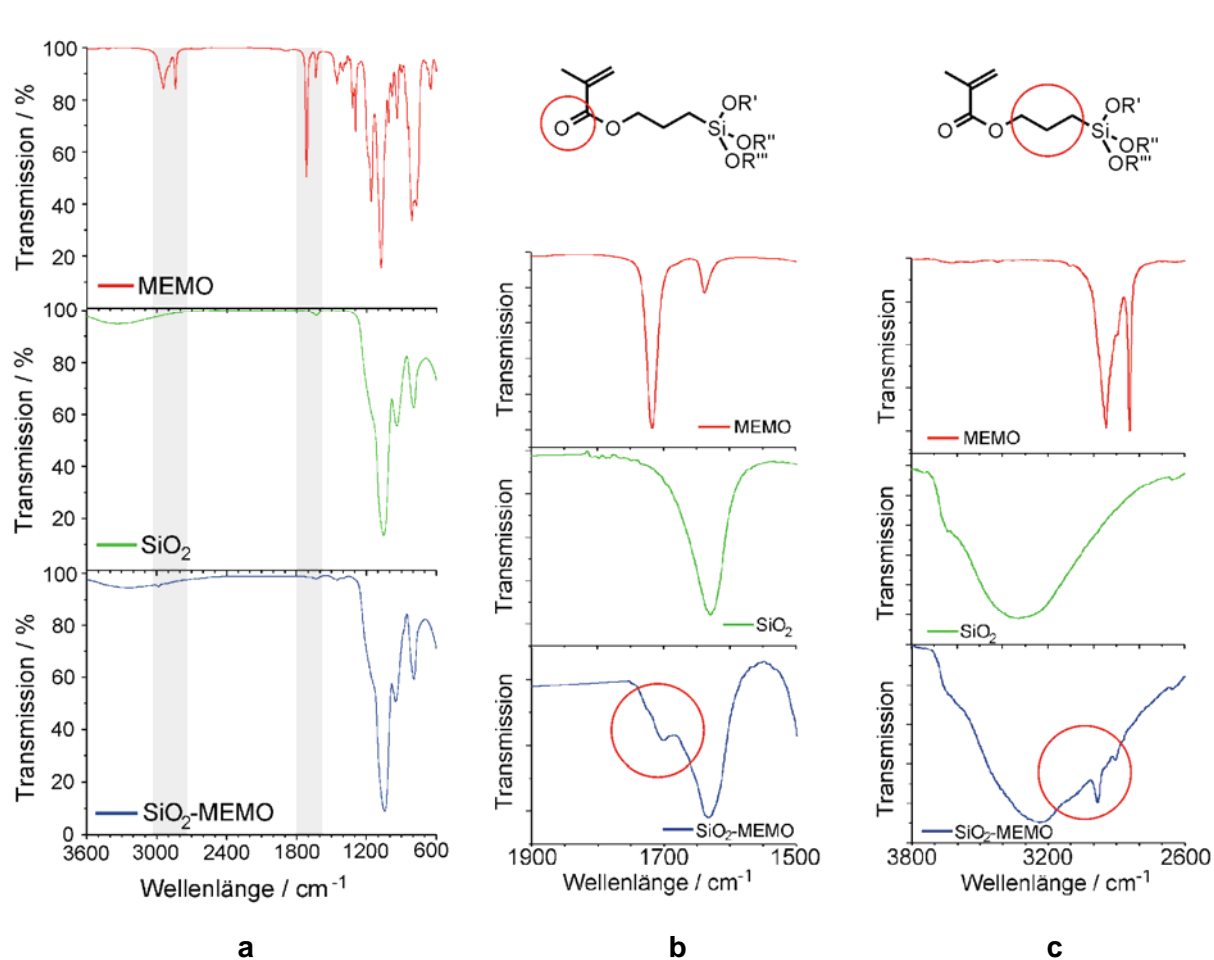


Abb. 4.11. FTIR Spektren des Silans MEMO (rot), der Silikapartikel (grün) und der MEMO-funktionalisierten Silikapartikel (blau, $\ell_{\text{MEMO}}^* = 1$): (a) Gesamtspektren, (b) Bereich der Carbonyl-absorption, (c) Bereich der CH-Valenzschwingungen

4.2.2 Thermogravimetrie und ζ -Potential

Mit der Thermogravimetrie (TGA) wurde versucht, den gebundenen MEMO-Anteil quantitativ zu erfassen. Dazu wurde der Massenverlust von unfunktionalisierten und funktionalisierten Silika-partikeln im Temperaturbereich von 180–700°C ermittelt. Der Masseverlust unterhalb von 180°C, der von der physikalisch anhaftenden Feuchtigkeit verursacht wird, wurde nicht berücksichtigt.^{434,435}

Die Einsatzmenge MEMO wurde im weiten Bereich $1 < \ell_{\text{MEMO}}^* < 20$ variiert. Übereinstimmend mit der Literatur wurde gefunden, dass unabhängig von der Einsatzmenge nur eine bestimmte Maximalmenge des MEMO auf der Oberfläche fixiert werden konnte.^{221,222} Abb. 4.12a zeigt eine typische TGA-Kurve von $\text{SiO}_{2\text{MEMO}}$ -Partikeln mit einem Durchmesser von 200 nm vor und nach der Funktionalisierung mit der Silanmenge $\ell_{\text{MEMO}}^* = 20$.

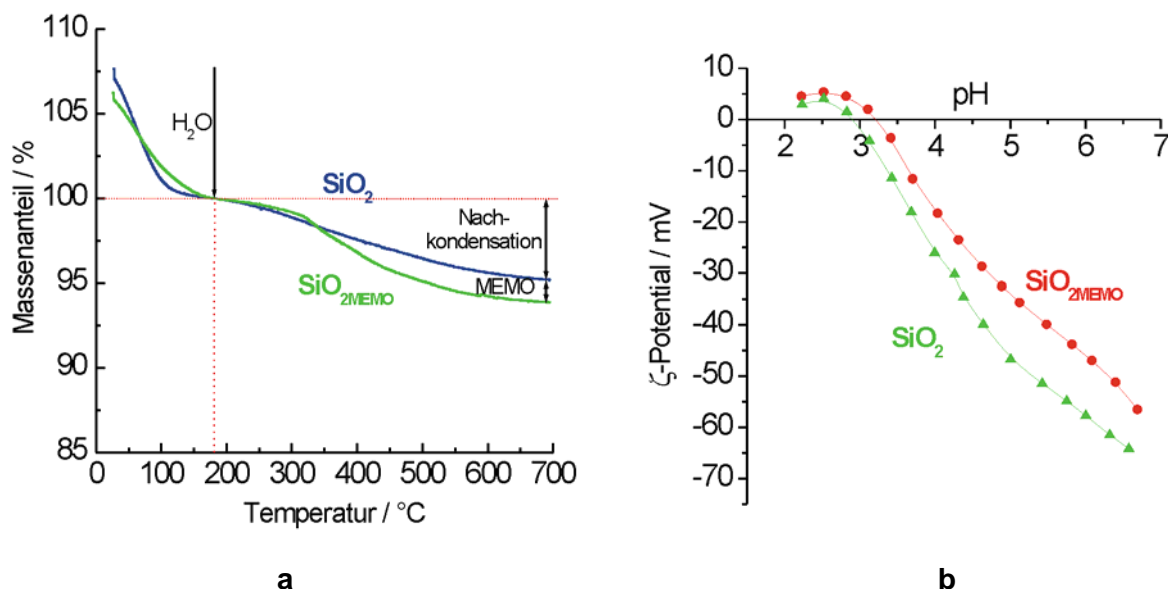


Abb. 4.12. SiO_2 -Partikel vor und nach der Funktionalisierung mit MEMO, Soll-Wert $\ell_{\text{MEMO}}^* = 20$:

(a) TGA-Kurven mit Ist-Wert $\ell_{\text{MEMO}} = 1,2$ (Ordinate um den Wasserverlust korrigiert);

(b) Zetapotential in Abhängigkeit vom pH-Wert.

Auch bei hohem MEMO-Überschuss wurde auf den mit Ethanol gewaschenen $\text{SiO}_{2\text{MEMO}}$ -Partikeln nur eine Belegung von $\ell_{\text{MEMO}} = 1,2$ gefunden. Zwar ist die TGA-Messung ungenau, weil der geringe Masseverlust, der vom Verlust der organischen Bestandteile des MEMO herrührt, vom Masseverlust überlagert wird, der bei der thermische Nachkondensation des SiO_2 -Partikels entsteht.²⁰⁵ Dennoch konnte aus vielen, mit verschiedenen Einsatzmengen MEMO gemessenen Kurven geschlossen werden, dass MEMO bis zur Monoschichtbelegung $\ell_{\text{MEMO}}^* = \ell_{\text{MEMO}} = 1$ praktisch vollständig auf die

Silikaoberflächen aufzieht, und dass auch bei riesigem MEMO-Überschuss nie mehr als $\ell_{\text{MEMO}} = 1,5$ aufgenommen wurde. Deshalb wurde als Einsatzmenge ein leichter MEMO-Überschuß von $1,5 < \ell_{\text{MEMO}}^* < 3$ zum Standard gemacht, der reproduzierbar zu einer Bedeckung der Silikapartikel von $1 < \ell_{\text{MEMO}} < 1,2$ führte.

Trotz der MEMO-Schale waren auf der Oberfläche der $\text{SiO}_{2\text{MEMO}}$ -Partikel immer noch deprotonierbare Silanolgruppen vorhanden, wie das Zetapotential bestätigte, das ein Maß für den Ladungszustand der Partikel darstellt.²¹⁶ Für die Messung des Zetapotentials in Abhängigkeit vom pH-Wert wurden die SiO_2 - und $\text{SiO}_{2\text{MEMO}}$ -Partikel mit $\ell_{\text{MEMO}} = 1,2$, deren TGA-Kurven in Abb. 4.12a gezeigt wurde, in Ethanol redispergiert, das Ethanol durch Dialyse gegen Wasser ausgetauscht und der Volumenanteil der Partikel auf 1 Vol.% eingestellt. Während der Messung wurde der pH-Wert durch Zugabe von 1 M Salzsäure kontinuierlich reduziert. Abb. 4.12b zeigt, wie das im Neutralen negative Potential der SiO^- -Funktionen beim Ansäuern stetig verringert wird und schließlich in Bereich des isoelektrischen Punkts von Silika ins Positive wechselt. Die Funktionalisierung der SiO_2 -Partikel mit MEMO ändert daran wenig. Das Zetapotential wird nur mäßig zum Positiven verschoben. Die MEMO-Schicht bedeckt die Silikaoberfläche also nicht dicht.^{436,437} In Kap.4.5 wird sich aber erweisen, dass die unvollkommene MEMO-Belegung ausreichte, um die Silikapartikel mit polymerähnlichen Oberflächeneigenschaften auszustatten.

4.2.3 Mischbarkeitsversuche

Die Hydrophobisierung der Silikaoberfläche mit MEMO wurde durch Mischbarkeitsversuche überprüft.²¹⁶ Dazu wurden die Stöber-Sole mit einem Überschuss verschiedener Lösemittel unterschiedlicher Polarität gemischt. In Abb. 4.13 werden die Dispersionen der nackten SiO_2 -Partikel und der MEMO-bedeckten $\text{SiO}_{2\text{MEMO}}$ -Partikel ($\ell_{\text{MEMO}} = 1$) miteinander verglichen. Die Partikel blieben entweder kolloidal in der Schwebelage oder fielen als Niederschlag aus (Abb. 4.13a).

Die Dispersion der hydrophilen SiO_2 -Partikel konnte unbegrenzt mit Wasser bei pH = 4,7 verdünnt werden. Der kolloidale Zustand blieb stabil. Auch das Verdünnen mit Aceton und 2-Butanon (Methyl-ethylketon, MEK) führte zu stabilen Kolloiden. Die unpolaren Dispersionsmittel Toluol, Cyclohexan und Hexan fällten die Silikapartikel dagegen sofort. Die $\text{SiO}_{2\text{MEMO}}$ -Partikel verhielten sich völlig anders. Ihre Dispersionen waren in MEK, Aceton, Toluol und sogar in Cyclohexan und Hexan stabil. Nur von Wasser bei pH = 4,7 wurden die $\text{SiO}_{2\text{MEMO}}$ -Partikel gefällt.

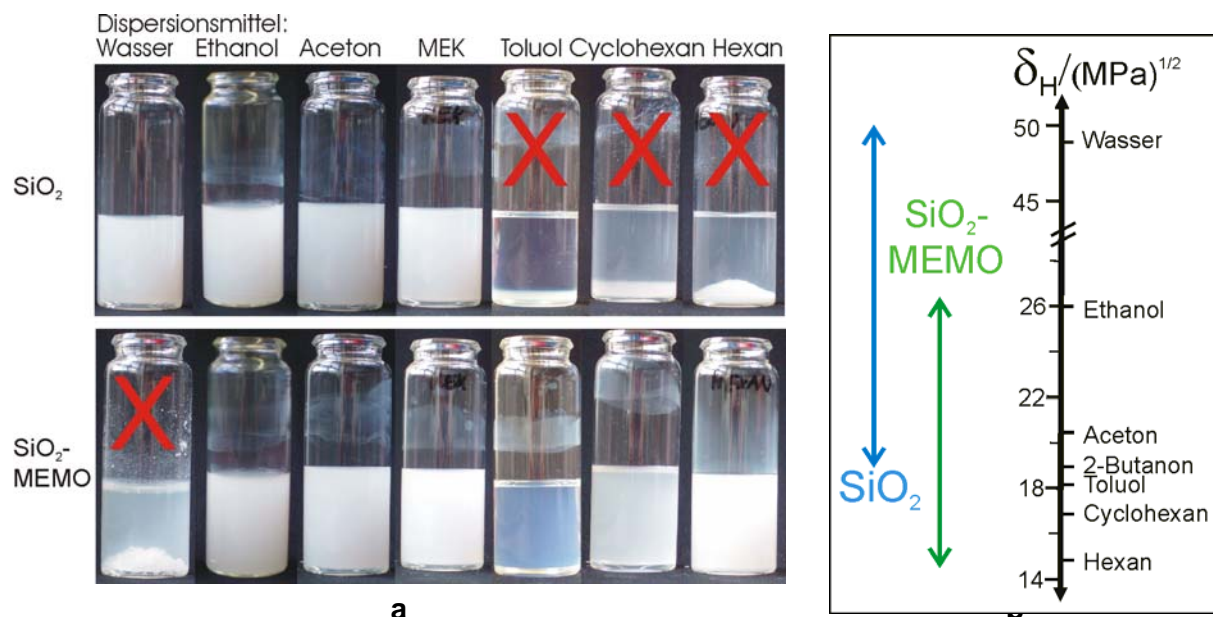


Abb. 4.13. Kolloidale Stabilität von Mischungen der SiO_2 - oder SiO_2MEMO -Sole mit Lösemitteln unterschiedlicher Polarität: (a) visuelle Beurteilung, in den markierten Mischungen fielen die Partikel als Niederschlag aus (b) Quantifizierung der Bereiche kolloidaler Stabilität mit den Hildebrand-Parametern δ_H ⁴³⁸

In Abb. 4.13b sind die verwendeten Lösemittel nach Polarität anhand ihrer Hildebrand-Parameter δ_H geordnet. Die Bereiche der kolloidal stabilen Mischungen mit SiO_2 und SiO_2MEMO sind markiert. Es bestätigt sich, dass sich die SiO_2MEMO -Partikel deutlich unpolarer als SiO_2 -Partikel verhalten, was dem Methacrylrest im MEMO zugeschrieben werden kann. Die Silanhülle verwandelt die Silikaoberfläche somit sehr effektiv: Sie wird dem PMMA ähnlich, für das ein Hildebrandt-Parameter $\delta_H = 19,3$ in der Literatur angegeben ist.⁴³⁹

4.2.4 Adsorptionsversuche

Aus der Literatur war bekannt, dass Rhodaminfarbstoffe leicht auf kolloidale PMMA-Partikel aufziehen.⁴²⁰ Sie wurden deshalb als Sondenmoleküle eingesetzt, um die Ähnlichkeit der Oberfläche von SiO_2MEMO -Partikeln mit der von PMMA-Polymerpartikeln zu bewerten.

Rhodamin 6G (Abb. 4.14) wurde in Partikeldispersionen aus SiO_2 , SiO_2MEMO und zum Vergleich auch PMMA eingemischt. Nach 1 h wurden die mit Farbstoff beladenen Partikeln abzentrifugiert. Die zurückbleibende Lösung enthielt das nicht adsorbierte Rhodamin. Die unterschiedliche Beladung der Lösungen konnte bei hohen Rhodaminkonzentrationen in der Stammlösung direkt beobachtet werden

(Abb. 4.14b). Beim SiO_2 befand sich der Farbstoff immer noch im Lösemittel, bei $\text{SiO}_{2\text{MEMO}}$ und PMMA aber nicht mehr.

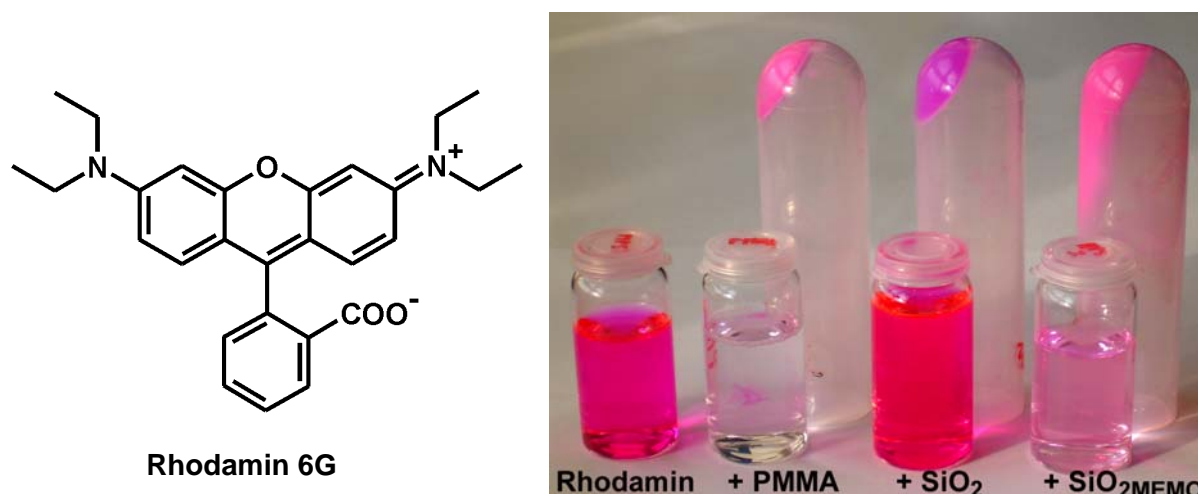


Abb. 4.14. Zentrifugierte (18000 U/min) Mischungen einer wässrigen Lösung von Rhodamin 6G (70 $\mu\text{mol/L}$) mit PMMA-, Silika- und MEMO-modifizierten SiO_2 -Partikeln (Durchmesser $D = 200 \text{ nm}$, Konzentration in der Mischung 5 Vol%): Trennung in Lösungen (vorn) und Partikelniederschläge (hinten).

Eine quantitative UV/vis-spektroskopische Auswertung wurde wegen der starken Lichtabsorption des Rhodamins mit sehr niedrigen Rhodaminkonzentrationen durchgeführt. UV/vis-Spektren von Lösungen unterschiedlicher Konzentration werden in Abb. 4.15a gezeigt. Mit der Extinktion bei 553 nm wurde die Rhodaminkonzentration geeicht. Dann wurde das Rhodamin in PMMA-, SiO_2 - und $\text{SiO}_{2\text{MEMO}}$ -Dispersionen mit der gleichen Partikelgröße von $D = 200 \text{ nm}$ und der gleichen Volumenkonzentration von 2 Vol.% vermessen. Bestimmt wurde die Konzentration vor der Adsorption ($c_{t=0}$) und die Gleichgewichtskonzentration nach erfolgter Adsorption ($c_{t \rightarrow \infty}$) und daraus die Bedeckung Γ_{ads} als Stoffmenge Adsorbat N_{ads} bezogen auf die geometrische Gesamtpartikeloberfläche A :

$$\Gamma_{\text{ads}} = \frac{N_{\text{ads}}}{A} \quad 4.2$$

An die Messdaten wurden Adsorptionsisothermen

$$\theta_L = \frac{K_L c_{t \rightarrow \infty}}{1 + K_L c_{t \rightarrow \infty}} = \frac{\Gamma_{\text{ads}}}{\Gamma_{\text{ads}, c \rightarrow \infty}} \quad 4.3$$

nach Langmuir angepasst, die den den Bedeckungsgrad θ_L des Farbstoffs auf der Oberfläche mit der Bedeckung Γ_{ads} , der Sättigungsbdeckung $\Gamma_{\text{ads}, c \rightarrow \infty}$ und der Gleichgewichtskonstante K_L verbinden.

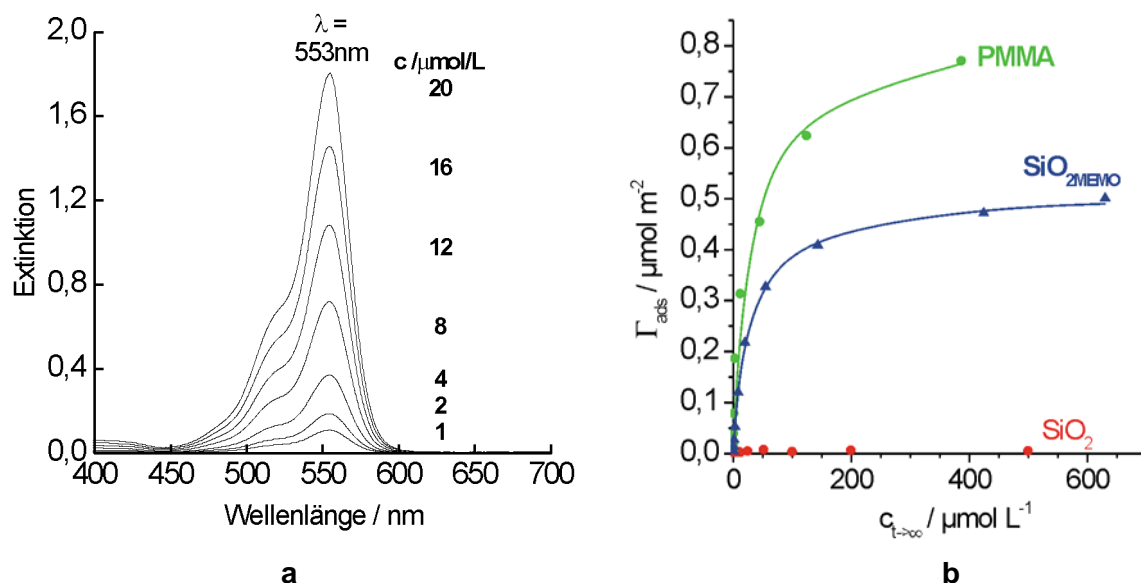


Abb. 4.15. Adsorption von Rhodamin 6G: (a) UV/vis-Spektren von wässrigen Rhodaminlösungen unterschiedlicher Konzentration, (b) Isothermen der Adsorption auf PMMA-, SiO_2 - und $\text{SiO}_2^{\text{MEMO}}$ -Partikeln.

Die Kurven in Abb. 4.15b beweisen, dass auf $\text{SiO}_2^{\text{MEMO}}$ - und PMMA-Partikel Rhodamin adsorbiert, während nackte SiO_2 -Partikel fast keinen Farbstoff aufnehmen.

Die Anpassung der Isothermen nach Langmuir ergab für $\text{SiO}_2^{\text{MEMO}}$ - und PMMA-Partikel die gleiche Gleichgewichtskonstante $K_L = 40 \text{ L} \cdot \text{mmol}^{-1}$, aber unterschiedliche Sättigungsbelegungen $\Gamma_{\text{ads}, c \rightarrow \infty}$. Die Oberfläche der PMMA-Partikel kann mehr Farbstoff aufnehmen, $\Gamma_{\text{PMMA}, c \rightarrow \infty} = 0,82 \mu\text{mol} \cdot \text{m}^{-2}$, gegenüber $\Gamma_{\text{SiO}_2^{\text{MEMO}}, c \rightarrow \infty} = 0,51 \mu\text{mol} \cdot \text{m}^{-2}$. Dieser Befund beweist zweifellos, dass die Funktionalisierung mit MEMO auf SiO_2 tatsächlich Adsorptionsplätze mit den Oberflächeneigenschaften des PMMA schafft, die Belegung der Silikaoberfläche mit MEMO aber nicht vollständig ist.

4.3 Medienwechsel

Für die Emulsionspolymerisation mussten die funktionalisierten SiO_2 -Partikel aus ihren ethanolischen Solen in wässrige Emulgatorlösungen überführt werden (Schritt III in Abb. 4.1). Zwei Methoden wurden ausgearbeitet, von denen eine dann als Standard übernommen wurde.

Zunächst wurden die $\text{SiO}_2^{\text{MEMO}}$ -Partikel aus ihren Solen abzentrifugiert, mit Ethanol gewaschen und dann bei 45°C im Vakuum getrocknet. Anschließend wurden sie für die Emulsionspolymerisation in

einer wässrigen Emulgatorlösung redispergiert. Dieses Verfahren hatte den Vorteil, dass das überschüssige, nicht auf den Partikeloberflächen fixierte Silan beim Zentrifugieren entfernt wurde.

Die Redispergierung der getrockneten Partikel im Wasser ging scheinbar leicht vonstatten. Bereits bei einfachem Rühren in wässrigen Emulgatorlösungen verschwand die Grobkörnung des Silikapulvers. Die Analyse der Partikelgrößenverteilungen zeigte dann aber Probleme auf. Kurven wie in Abb. 4.16 wurden an verdünnten Solen mit statischer Lichtstreuung bestimmt. Wegen des großen Messbereiches erreicht die Methode nicht die Genauigkeit der Bestimmung mit TEM, sondern klassiert die Partikel nur grob in 100 nm Schritten. Die Kurven in Abb. 4.16 beweisen aber eindeutig, dass die SiO_2 -Dispersion mehr als 80 Gew.% der Partikel in Form mikroskopischer Aggregate enthält (Abb. 4.16a). Die unter gleichen Bedingungen dispergierte $\text{SiO}_{2\text{MEMO}}$ -Dispersion ist viel weniger aggregiert, aber eben auch nicht aggregatfrei (Abb. 4.16b).

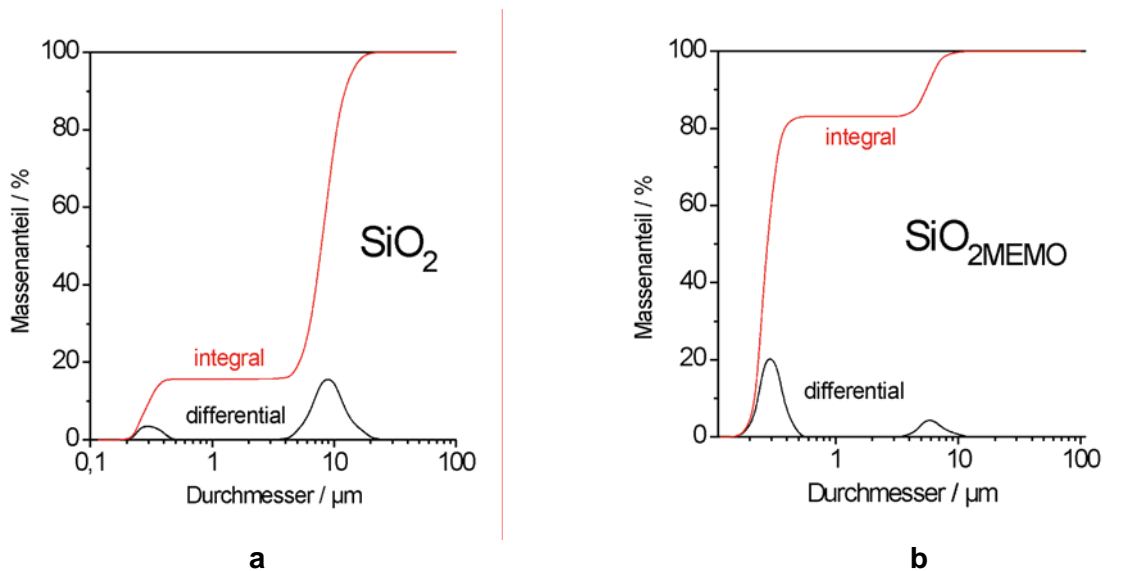
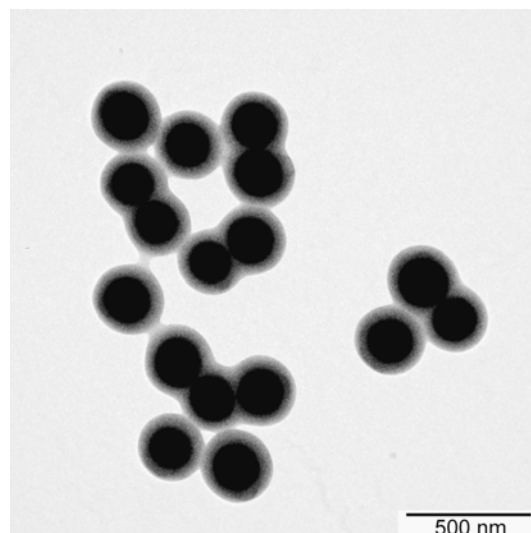


Abb. 4.16. Redisperktionen von SiO_2 und $\text{SiO}_{2\text{MEMO}}$ -Partikeln: Partikelgrößenverteilung redispergierter SiO_2 -Partikel in wässrigen Natriumdodecylsulfat-Lösungen (a) ohne, (b) mit $\ell_{\text{MEMO}} = 1$ an MEMO.

Es wurde versucht, die Restaggregate in den $\text{SiO}_{2\text{MEMO}}$ -Dispersionen durch Verdüsung in einen Homogenisator unter 900 bar Druck zu beseitigen. Dies schlug fehl. An CS-Partikeln mit einer PMMA-Schale wurden die in Abb. 4.17 gezeigten Erdnusspartikel entdeckt, in denen sich zwei oder drei Kerne eine gemeinsame Schale teilen. Diese kleinen Aggregate konnten erst in Silikapartikeln mit einer Polymerschale eindeutig erkannt werden.

Abb. 4.17. Fehlerhafte SiO₂-PMMA Kernschale-Partikel wegen mangelhafter Redispergierung der SiO₂_{MEMO}-Partikel im wässrigen System



Da die Aggregate trotz umfangreicher Variationen der Emulgatormenge und -art und trotz des Einsatzes von Schutzkolloiden wie Polyvinylpyrrolidon und Polyvinylalkohol nicht beseitigt werden konnten, wurde in Übereinstimmung mit Ref. 221 geschlossen, dass sie schon beim Trocknen der ethanolischen SiO₂-Sole entstehen.

Bei vielen Anwendungen mögen so kleine Aggregate nicht stören. Aber in dieser Arbeit durften sie nicht geduldet werden, weil sie den Aufbau einer guten kolloidal-kristallinen Ordnung in den Opalfilmen unmöglich machen. Trocknen der SiO₂-Sole wurde deshalb als Verfahrensschritt aufgegeben. Stattdessen wurde der Medien austausch vom Ethanol zum Wasser ohne Zwischentrocknung der Partikel durchgeführt. Ethanol wurde bei 60°C im Vakuum aus dem Alkosol abdestilliert, während stetig eine wässrige Emulgatorlösung zugetropft wurde. Die Partikel bleiben dabei ständig in einem einwandfrei dispergierten Zustand. Damit verschwand das Problem der Aggregate völlig.

Zunächst erschien als Problem bei diesem neuen Verfahren, dass das überschüssige Silan dabei nicht entfernt werden kann. Dann zeigte sich aber, dass es sich bei der Zugabe der Emulgatorlösung in Form von Tröpfchen abtrennt. Dieses Verfahren der direkten Umdispergierung wurde deshalb zum Standard gemacht.

4.4 Polymerschalen

In diesem Abschnitt werden Silika-Polymer-CS-Partikel diskutiert (Schritt IV in Abb. 4.1), zunächst solche mit MEMO-modifizierten Silikakernen und einer PMMA-Schale, dann auch Partikel mit anderen Silanen und Polymeren.

Die prinzipielle Frage stellte sich, wie eine Polymerschale auf Silikapartikel aufwächst. Als Leitfaden diente die in Abb. 3.12 zusammengefasste Theorie der Grenzflächenenergien. Wässrige Silika-Polymer-Systeme mit Silikapartikeln ohne Silan befinden sich in Abb. 3.12 oben rechts: Die wegen ihrer SiOH-Funktionen hochpolaren SiO_2 -Partikel sind mit Wasser gut verträglich und sollten sich deshalb der Umhüllung mit einem unpolaren Polymeren verweigern. Mit zunehmendem Silanschutz wird eine zunehmende Hydrophobisierung der Silikapartikel erzielt mit der Folge, dass die Silika-Polymer-Systeme in Abb. 3.12 nach links unten wandern. Zu rechnen war deshalb mit Janus- und mit CS-Partikeln. Dieser Ablauf bestätigte sich.

Die Emulsionspolymerisation wurde in den wässrigen Silikadisersionen unter starved-feed-Bedingungen durchgeführt, wie in Abb. 3.14 erläutert. Detaillierte Versuche wurden an $\text{SiO}_{2\text{MEMOCS}}$ -Partikeln mit einem Silikakern $\text{SiO}_{2\text{MEMO}}$ und einer PMMA-Schale unternommen. Der Bedeckungsgrad ℓ_{MEMO} , die Dicke der PMMA-Schale und die Größe der SiO_2 -Kerne wurden variiert. Danach wurden verschiedene Polymere und andere Silane erprobt. Abschließend wurden Kern-Zwischenschicht-Schale Architekturen (C_1S) untersucht. Dabei wurde besonders der Aspekt der Pfropfung des Schalepolymers auf den SiO_2 -Kern beachtet.

Bei allen Versuchen wurden hohe Molmassen angestrebt. Deshalb wurde auf den Einsatz eines Reglers verzichtet und die Initiatorkonzentration niedrig, gerade ausreichend für vollständigen Umsatz, gehalten. Auch die Emulgatoren wurden in geringer Konzentration eingesetzt, um eine Sekundärnukleation zu vermeiden und mögliche schädliche Auswirkungen der Emulgatoren auf die Kristallisation der Partikeln in der Opaltrocknung zu minimieren.^{230,440}

4.4.1 Elektronenmikroskopie

Zunächst wurde das Frühstadium der CS-Emulsionspolymerisation untersucht, und zwar an Proben, die den Synthesegemischen entnommen wurden.

Ganz am Anfang wurde mit nackten SiO_2 -Partikeln gearbeitet, mit denen keine CS-Partikel möglich sein sollten. Tatsächlich zeigt Abb. 4.18a nur Silika- und Polymerpartikel, getrennt voneinander und praktisch ohne Kontakt.

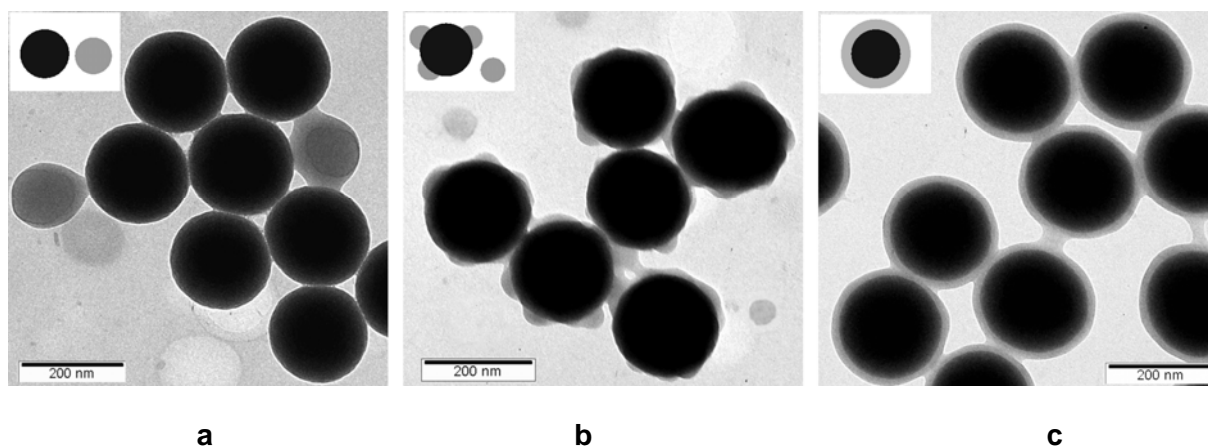


Abb. 4.18. Frühe Stadien der Schalenpolymerisation von PMMA auf Kernpartikeln aus: (a) SiO_2 , (b,c) $\text{SiO}_{2\text{MEMO}}$, mit der MEMO-Belegung (b) $\ell_{\text{MEMO}} = 0,05$ und (c) $\ell_{\text{MEMO}} = 0,34$; SiO_2 schwarz, PMMA grau. In (a) beginnen die PMMA-Partikel unter dem Einfluss des Elektronenstrahls zu verfilmen.

Bereits sehr wenig MEMO änderte diese Situation drastisch. Das Bild in Abb. 4.18b stammt von der PMMA-Polymerisation auf Silikapartikeln, die nur mit $\ell_{\text{MEMO}} = 0,05$ funktionalisiert waren, somit mit viel weniger als einer Monoschicht. Dennoch wuchs ein Teil des PMMA schon in Nanokeimen auf die Partikel auf. Die entstandenen Himbeerpartikel sind mit den Januspartikeln in Abb. 3.12 verwandt. Daneben bildeten sich allerdings nach wie vor isolierte PMMA-Partikel wie in Abb. 4.18a. Aber schon ab einer MEMO-Belegung von $\ell_{\text{MEMO}} = 0,34$, immer noch deutlich unterhalb der Monoschichtbedeckung, zog PMMA in einer dünnen, ebenmäßigen Schicht auf. Die Schicht in Abb. 4.18c ist nur ungefähr 15 nm dick.

Bis zu einer Bedeckung $\ell_{\text{MEMO}} \cong 0,9$ wurden immer noch einzelne isolierte PMMA-Partikel in den Produkten entdeckt. Bei der Monoschichtbedeckung $\ell_{\text{MEMO}} \geq 1$ verschwanden diese Partikel. Das PMMA wuchs bei $\ell_{\text{MEMO}} \geq 1$ nur noch in glatten Schalen auf. Auf einer solchen Silan-Monoschicht konnten sogar noch dünnere, ebenmäßige Polymerschichten von 5 nm Dicke erzeugt werden, die sich in TEM-Aufnahmen kaum noch vom Kern abhoben. Dies bedeutet, dass PMMA auf diese silanisierten Silika-Kernpartikel sehr gut aufwächst, als ob es sich um PMMA-Kernpartikel handeln würde.

Weiteres Polymerwachstum auf der dünnen PMMA-Anfangsschicht führte früher oder später immer zu ebenmäßigen Polymerschalen. Wie Abb. 4.19a belegt, galt dies eingeschränkt sogar für die Keime in Abb. 4.18b, allerdings war das Produkt von isolierten PMMA-Partikeln durchsetzt. Der Versuch, aus diesen Partikeln eine geordnete Opalschicht zu erzeugen, schlug erwartungsgemäß fehl (Abb. 4.19b).

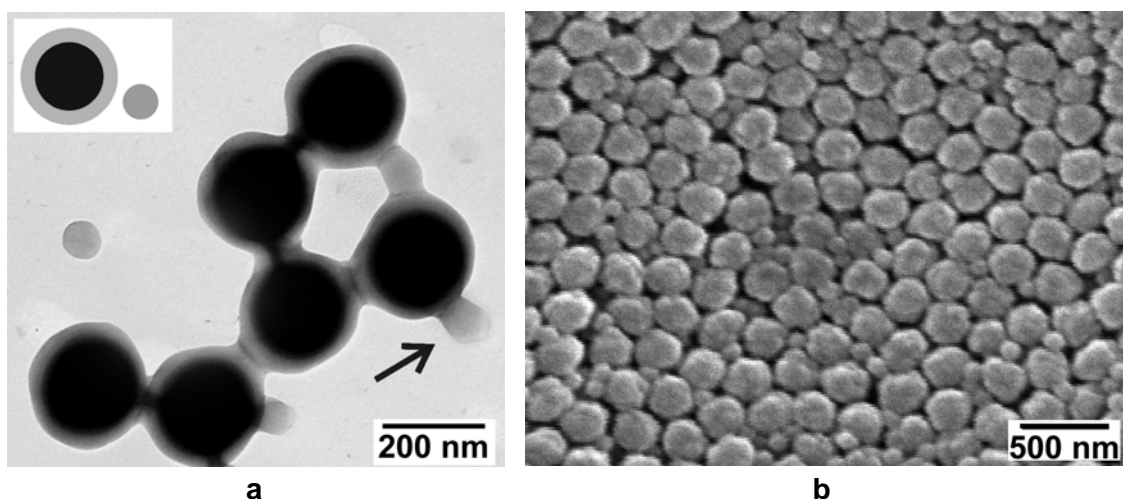


Abb. 4.19. Endprodukt der PMMA-Polymerisation mit dem in Abb. 4.18b gezeigten Frühstadium ($\ell_{MEMO} = 0,05$): (a) TEM Aufnahme der entstandenen CS-Hybrid- und freien PMMA-Partikeln (Pfeil), (b) REM-Aufnahme einer daraus erhaltenen, ungeordneten Trocknungsschicht

Wunschgemäße CS-Partikel, ohne Nebenprodukte wie isolierte PMMA-Partikel oder Partikelaggregate, entstanden dagegen aus Kernschalepartikeln wie in Abb. 4.18c. Die Partikel in Abb. 4.20a weisen eine perfekte CS-Architektur auf. Dementsprechend gut geordnet ist auch die daraus hergestellte Opalschicht in Abb. 4.20b.

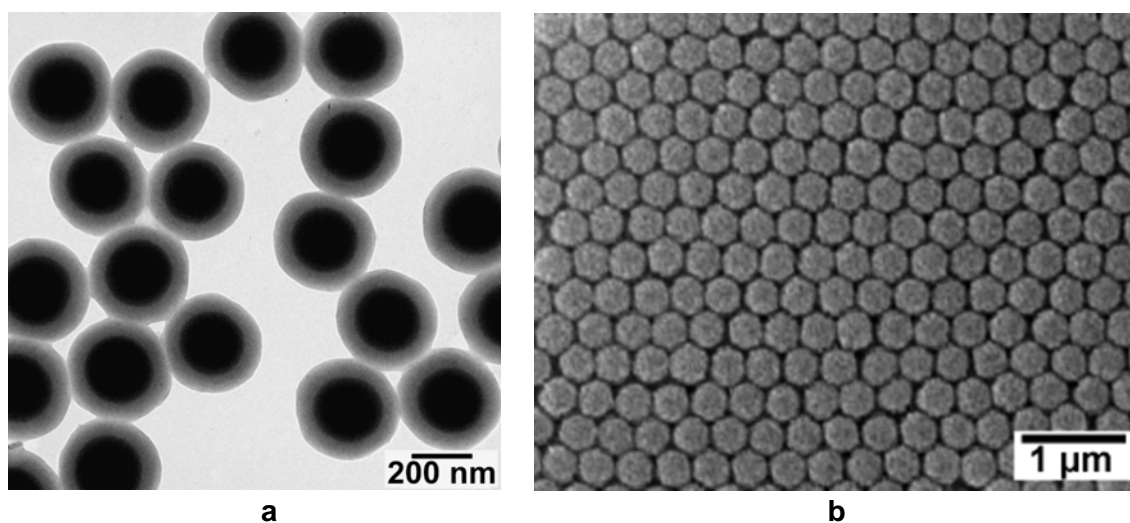


Abb. 4.20. Endprodukt der PMMA-Polymerisation mit dem in Abb. 4.18c gezeigten Frühstadium ($\ell_{MEMO} = 0,34$): (a) TEM-Aufnahme der CS-Hybridpartikel, (b) REM-Aufnahme der daraus erhaltenen Opalschicht mit sehr guter kristalliner Ordnung

Eine vergleichbare Wirkung verschiedener MEMO-Belegungen auf die Polymerisation einer Polystyrol-Schale wurde inzwischen in der Literatur berichtet.^{222,311,441}

CS-Partikel $\text{SiO}_2\text{csPMMA}$ mit Durchmessern von 70 nm – 500 nm konnten in hoher Qualität hergestellt werden. Die Kleinsten und Größten werden in Abb. 4.21 vorgestellt. Noch kleinere CS-Partikel bestanden aus sehr uneinheitlichen SiO_2 -Kernen, während noch größere stets von kleinen Polymer-Sekundärpartikel begleitet wurden.

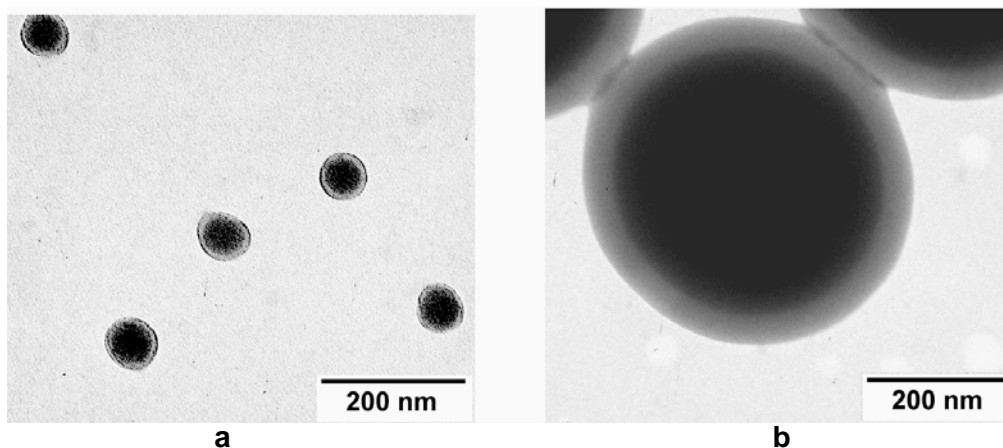


Abb. 4.21. CS-Partikel $\text{SiO}_2\text{csPMMA}$ mit Durchmessern von (a) 70 nm und (b) 450 nm: SiO_2 schwarz, PMMA grau

CS-Partikel $\text{SiO}_2\text{csPMMA}$ wurden mit dünneren und dickeren Schalen synthetisiert, bis zu einem maximalen C:S-Verhältnis von 1:12 nach Volumen. In Abb. 4.22 werden einige Partikel mit gleichem Gesamtdurchmesser, aber unterschiedlichem Kernanteil vorgestellt, die für die Präparation von Doppelopalen hergestellt wurden (siehe Kap. 6.2).

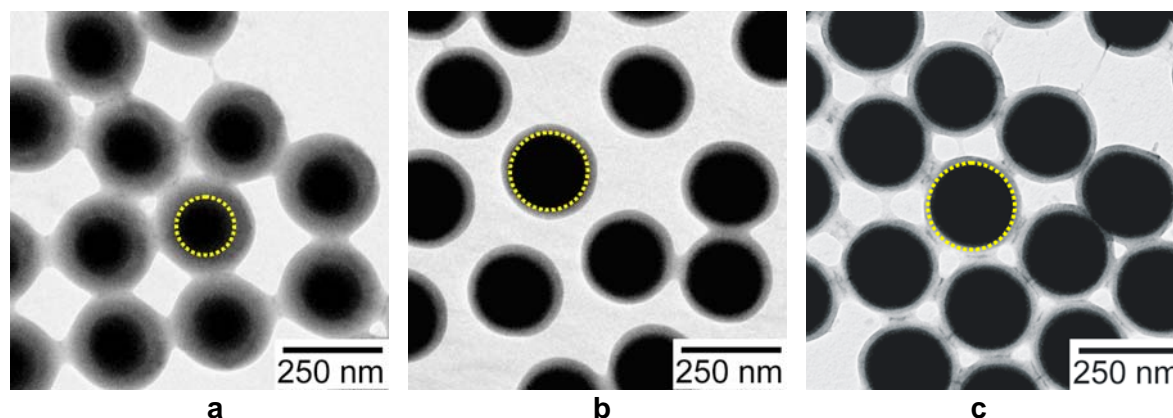


Abb. 4.22. CS-Partikel $\text{SiO}_2\text{csPMMA}$ für Doppelopale mit Partikeldurchmesser 250 nm und C:S-Verhältnis (a) 1:4,5 (b) 1:0,7 (c) 1:0,5 nach Volumen

4.4.2 UV/vis-Spektroskopie

Die Schalendicke konnte in TEM-Bildern wie in Abb. 4.19-4.22 ausgemessen werden, wobei die Lage des Kern-Schale-Übergangs aber immer etwas unsicher blieb. Deshalb wurden die TEM-Messungen mit UV/vis-Spektroskopie an Opalschichten aus diesen CS-Partikeln kontrolliert.

Das Wachstum der PMMA-Schale von $\text{SiO}_2\text{csPMMA}$ -Partikeln mit einem kleinen Silikakern mit $D_{\text{SiO}_2\text{MEMO}} = 145 \text{ nm}$ Durchmesser und einer besonders dicken Schale (C:S = 1:12) ist in Abb. 4.23a an der Rotverschiebung des Braggpeak λ_{111} abzulesen. Die während der Synthese entnommenen Proben ergaben Opalschichten, deren Bragg-Peak alle Farben des Regenbogens durchlief. Die zugehörigen TEM-Aufnahmen der Partikel zeigt Abb. 4.23b.

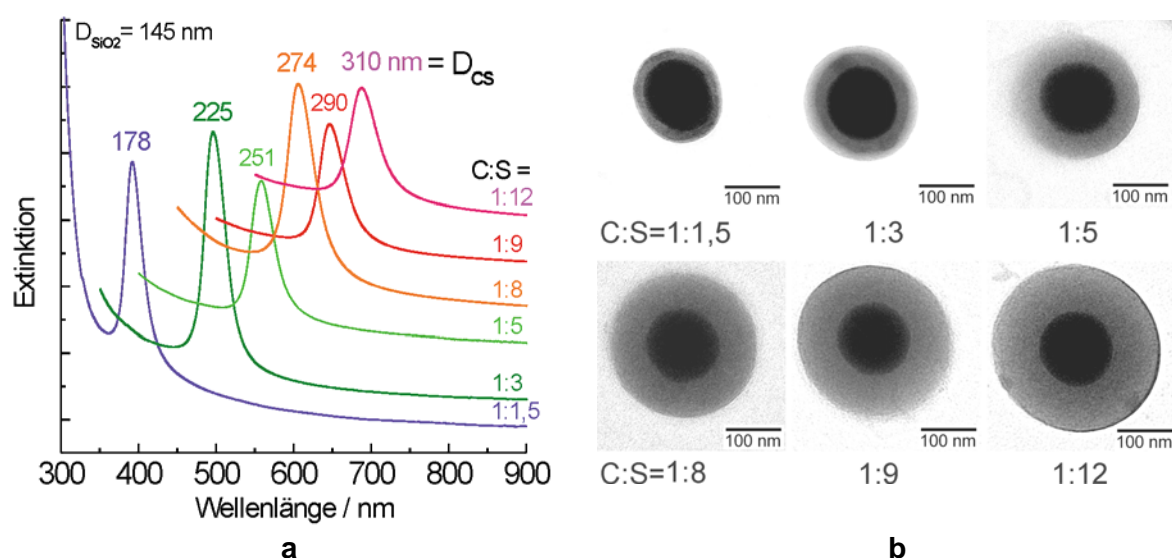


Abb. 4.23. Zwischenproben der Schalsynthese von $\text{SiO}_2\text{csPMMA}$ -Partikeln: (a) UV/vis-Spektren von Opalschichten in Transmission mit Angabe des aus λ_{111} berechneten Partikeldurchmessers D_{CS} , (Spektren vertikal gestaffelt); (b) TEM-Aufnahmen der CS-Partikel mit Angabe des CS-Verhältnis nach Volumen.

Die UV/vis-Spektren in Abb. 4.24 belegen die hohe Qualität von sehr verschieden großen CS-Partikeln. In Abb. 4.24a variiert die Partikelgröße bei einem konstanten Verhältnis C:S = 1:2. Man sieht die gleichen Phänomene wie in Abb. 4.9a.

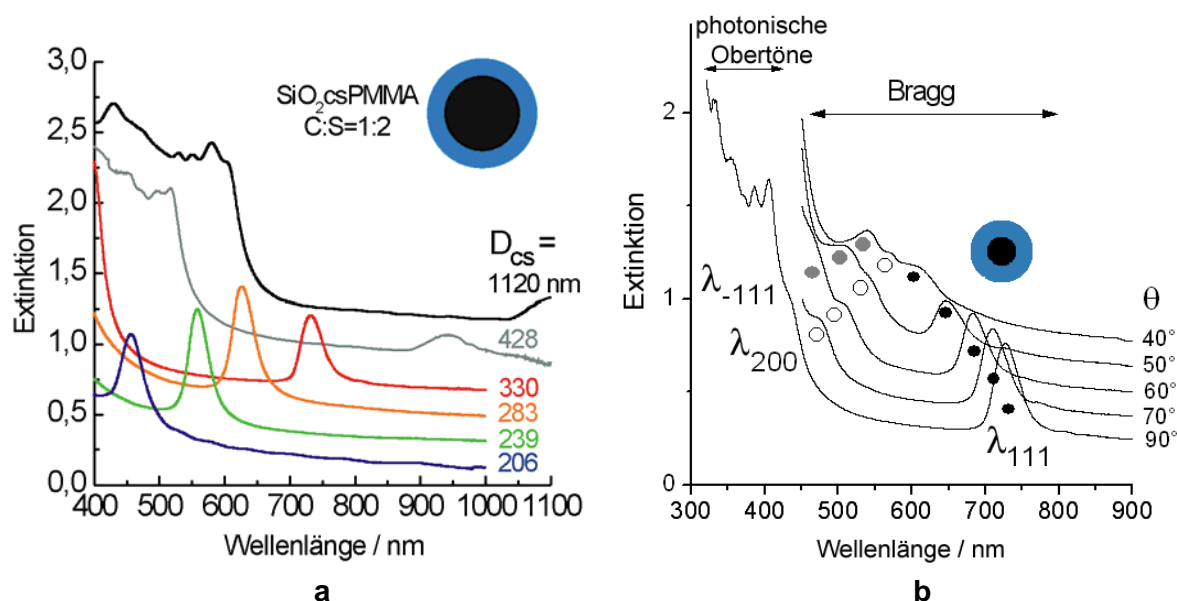


Abb. 4.24. UV/vis-Spektren von Opalschichten aus $\text{SiO}_2\text{csPMMA}$ -Partikeln, gemessen in Transmission: (a) verschiedene Partikeldurchmesser bei konstantem Verhältnis $C:S = 1:2$ nach Volumen, (b) UV/vis-Spektren des Endprodukts aus Abb. 4.23 als Funktion des Einstrahlwinkels θ mit Bragg-Peaks der Ebenen (111), (200) und (-111) sowie photonischen Obertönen um $\lambda_{111}/2$

In noch mehr Detail tritt die Opalstruktur in den winkelabhängigen Spektren in Abb. 4.24b hervor. Wie in Abb. 2.6 erscheinen sowohl die dominanten Gitterebenen mit ihren Reflektionen als Extinktionspeaks als auch die photonischen Obertöne. Dies beweist die hohe Qualität des fcc-Gitters und damit auch der Partikel selbst. Die Obertöne verschwinden bei mangelnder Kristallinität als Erstes.

Die Ergebnisse der UV/vis-Spektroskopie bestätigen die hervorragende Kontrolle der Partikelgröße und des CS-Verhältnisses in der gewählten Syntheseroute.

4.4.3 Andere Polymere

Für die CS-Partikel $\text{SiO}_2\text{csPMMA}$ wurde somit nachgewiesen, dass eine MEMO-Monoschicht geeignet ist, die Polaritätsverhältnisse im System Silika-PMMA so nachhaltig zu verschieben, dass die Schale perfekt aufwächst. Zu fragen war, ob dies bei allen Polymerschalen so sein würde.

Bei dem Elastomeren PEA, das etwas polarer ist als PMMA, war dies der Fall. In Abb. 4.25 werden TEM-Aufnahmen eines Frühstadiums der Emulsionspolymerisation mit PEA und des Endprodukts gezeigt sowie die REM-Aufnahme einer Opalschicht des Endprodukts. Es entsteht der gleiche Eindruck wie in Abb. 4.18c und Abb. 4.20a: Die Schale wächst von vornherein ebenmäßig auf. Das

Endprodukt sind perfekte, kristallisierbare CS-Partikel. Für farbige Opalschichten taugen SiO_2csPEA -Partikel allerdings nicht, weil die Partikel beim Trocknen verfilmen und sich die Brechungsindizes von Kern $n_{\text{SiO}_2} = 1,45$ und Schale $n_{\text{PEA}} = 1,46$ fast gleichen. Die in der Trocknung entstehenden Filme sind deshalb trotz der in Abb. 4.25c gezeigten sehr guten kristallinen Ordnung fast farblos.

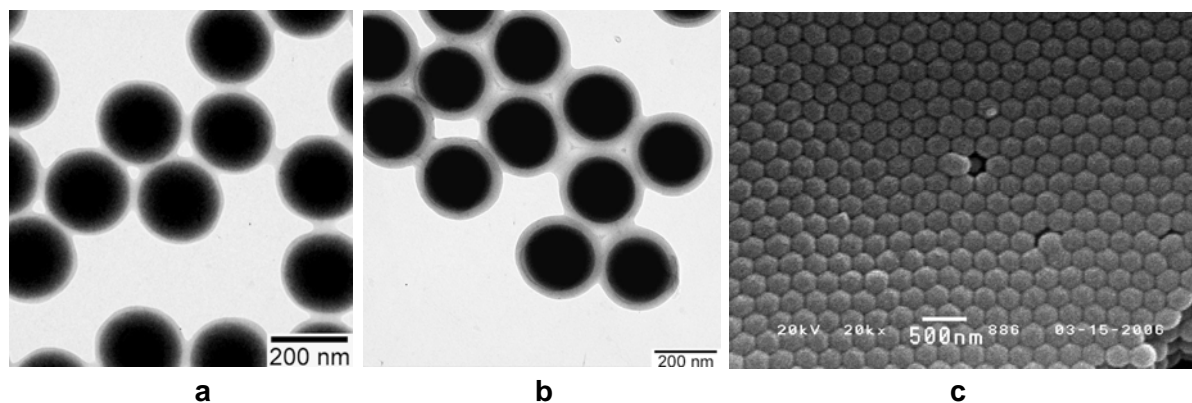


Abb. 4.25. Synthese von SiO_2csPEA -CS-Partikeln: TEM-Aufnahmen eines (a) Frühstadiums der Emulsionspolymerisation und (b) des Endprodukts sowie (c) die REM-Aufnahme einer Opalschicht des Endprodukts. In dieser Opalschicht sind die weichen PEA-Schalen der Partikel stark deformiert, wodurch ein geschlossener Film entstanden ist.

Beim unpolaren PS verlief das Wachstum weniger perfekt. In Abb. 4.26 werden TEM-Aufnahmen eines Frühstadiums der Emulsionspolymerisation und des Endprodukts zusammen mit einer REM-Aufnahme einer Opalschicht des Endprodukts gezeigt.

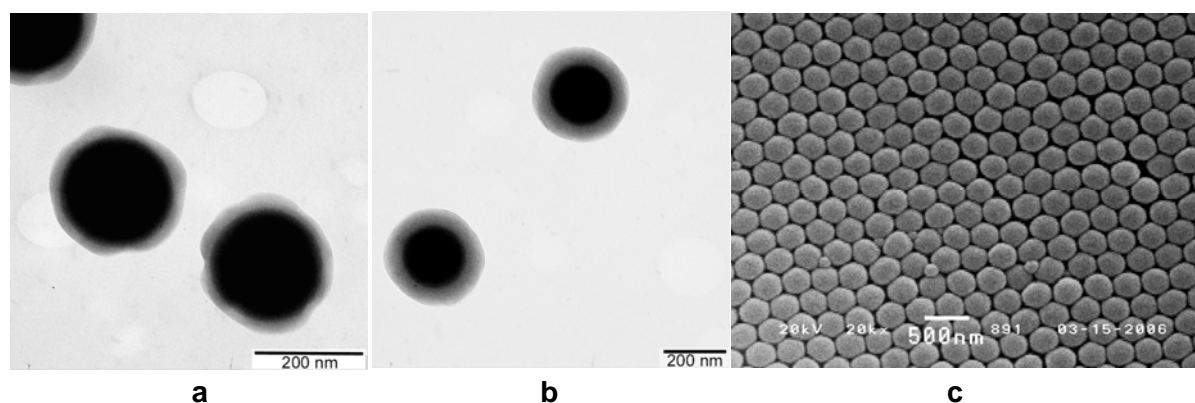


Abb. 4.26. Synthese von $\text{SiO}_2\text{MEMO-PS-CS}$ -Partikeln: TEM-Aufnahmen eines (a) Frühstadiums der Emulsionspolymerisation und (b) des Endprodukts sowie (c) die REM-Aufnahme einer Opalschicht des Endprodukts

Die PS-Schicht im Frühstadium ist nicht ebenmäßig, sondern von einzelnen Oberflächenkeimen geprägt. Auch im Endprodukt, das eine besonders dicke Schale trägt, sind die Unebenheiten noch erkennbar. Immerhin gelangen auch mit diesem Endprodukt brauchbare Opalschichten.³¹⁴

Zusammenfassend kann festgestellt werden, dass Silika-Polymer CS-Hybridpartikel mit ausreichender Qualität dank der Oberflächenbeschichtung mit MEMO aus den unterschiedlich polaren Polymeren PMMA, PEA und PS synthetisiert werden konnten.

4.4.4 Extraktion und Pfropfung

Von besonderem Interesse für die Kristallisation in der Schmelze waren opaltaugliche CS-Partikel mit der Architektur in Abb. 4.2, bei der ein Kern von $D \approx 200$ nm eine gepfropfte, etwa 25 nm dicke Schale trägt. Der Frage wurde nachgegangen, ob die MEMO-Haut auf den $\text{SiO}_{2\text{MEMO}}$ -Partikeln an der Schalenpolymerisation teilnimmt und so die Schale pfropfend bindet.

CS-Partikel $\text{SiO}_2\text{csPMMA}$ mit unterschiedlichen Schalendicken wurden in THF redispergiert, dann wurden die Partikel abzentrifugiert. Ihr Polymergehalt an gepfropften PMMA-Ketten wurde mit TGA-Messungen bestimmt. Die Masse des mit THF extrahierten Polymers wurde gravimetrisch ermittelt und seine Molmasse gelchromatographisch (GPC) vermessen. Die Massenanteile des extrahierten und des gepfropften Polymers wurden zur Veranschaulichung in ein Verhältnis gepfropfter zu freien Ketten umgerechnet unter der Annahme, dass beide die gleiche mittlere Molmasse M_w aufweisen.

Die GPC-Messungen zeigten immer eine recht hohe Molmasse von ungefähr $M_w = 170$ kg/mol an. Der Durchmesser von PMMA-Kettenknäueln mit idealen Gauss-Konformationen sollte ungefähr beim Doppelten des End-zu-End-Abstand $R_{\alpha\omega}$ der Ketten liegen, der literaturbekannt ist.⁴⁴² Für den der Molmasse M_w entsprechenden Polymerisationsgrad P_w ergibt sich:

$$2R_{\alpha\omega} = 2\sqrt{6R_g^2} \cong (0,62\sqrt{P_w})nm \cong 25nm \quad 4.4$$

Mindestens so dick müsste auch eine Schale aus ideal geknäuelten PMMA-Ketten auf den Silikapartikeln sein. Zufällig entspricht dies gerade der angestrebten Dicke.

Die Extraktion zeigte aber, dass unabhängig von der Gesamtdicke der PMMA-Schale immer eine Schale gepfropfter PMMA-Ketten von nur ungefähr 5 nm Dicke auf den Silikapartikeln verblieb. Der Rest bestand aus freien Ketten. Daraus ergibt sich das Schema in Abb. 4.27. Zuerst wachsen Copolymerketten P(MMAcoMEMO) auf, die gepfropft sind. Sie bleiben möglichst dicht an der

Kernoberfläche und erstrecken sich kaum nach außen. Sie bilden somit oblate Knäuel. Dann folgen freie PMMA-Ketten, wenn sich die Schale weiter verdickt.

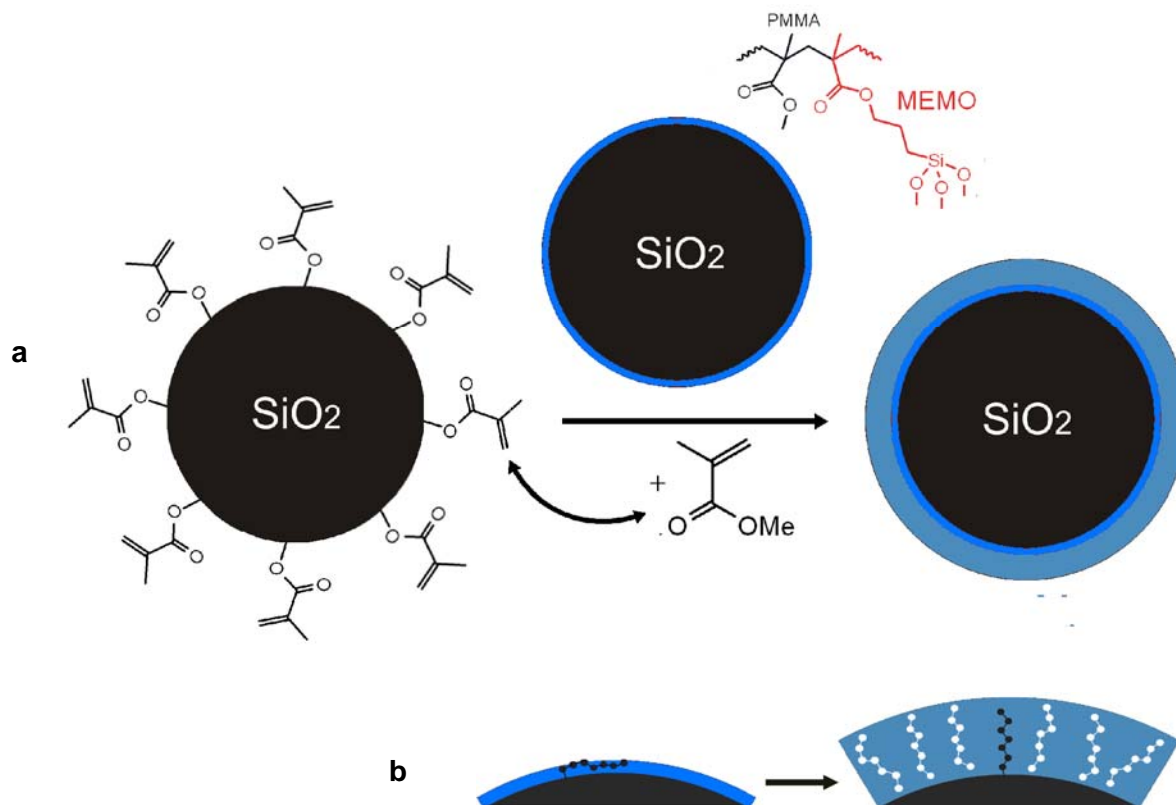


Abb. 4.27. Pfropfung der Ketten des Schalepolymer mit MEMO: (a) gepfropfte Erstschale (dunkel) und Gesamtschale mit gepfropften und freien (hell) Ketten; (b) Anordnung der Ketten: erst gespreitete Pfropfketten, dann vermischte gepfropfte und freie Ketten (Verhältnis 1:6).

Aus Abb. 4.27a kann der nahe liegende, aber falsche Eindruck entstehen, auf diese Weise entstünden im Endprodukt zwei Schichten. In Abb. 4.27b wird dieses Detail korrigiert: Die freien PMMA-Ketten quellen die Schicht der gepfropften Ketten auf. Im Gemisch bilden sowohl die gepfropften als auch die freien Ketten in enger Durchdringung ausgedehnte Knäuel, die eher der Gauss-Statistik entsprechen.^{222,443}

Bei einer Gesamtschalendicke von 25 nm ist die Wunscharchitektur eigentlich erreicht. Der Pfropfgrad ist allerdings gering: Auf eine gepfropfte Kette kommen sechs freie Ketten. MEMO ist offenbar ein unzulänglicher Pfropfanker. Tatsächlich ließen sich aus einfachen CS-Partikeln in der Schmelze keine zufriedenstellenden Opalfilme herstellen, obwohl auch andere Schalepolymere wie das besser fließende PEA oder das höher brechende PS, die beide in reinen Polymerpartikeln erfolgreich als Schalepolymer für die Schmelzescherung eingesetzt worden waren,^{56,422} getestet wurden. Dieser Befund führte zur C₁S-Architektur. Die CS-Partikel blieben aber die Grundlage für die Doppelopalfilme, die in Kap.6 diskutiert werden.

Zu klären blieb die Frage nach dem Mechanismus der Schalenbildung, bei der das Silan MEMO zweifellos eine zentrale Rolle spielt. Wie an Abb. 3.18 erläutert wurde, wurde in der Literatur vermutet, dass in erster Linie die Pfropfung für die Leichtigkeit verantwortlich ist, mit der Polymere auf eine MEMO-Oberfläche aufwachsen.²²² Deshalb wurde MEMO durch die andere Silane aus Abb. 4.28 ersetzt, die keine polymerisierbare Gruppe tragen und deshalb nicht pfropfend wirken können.

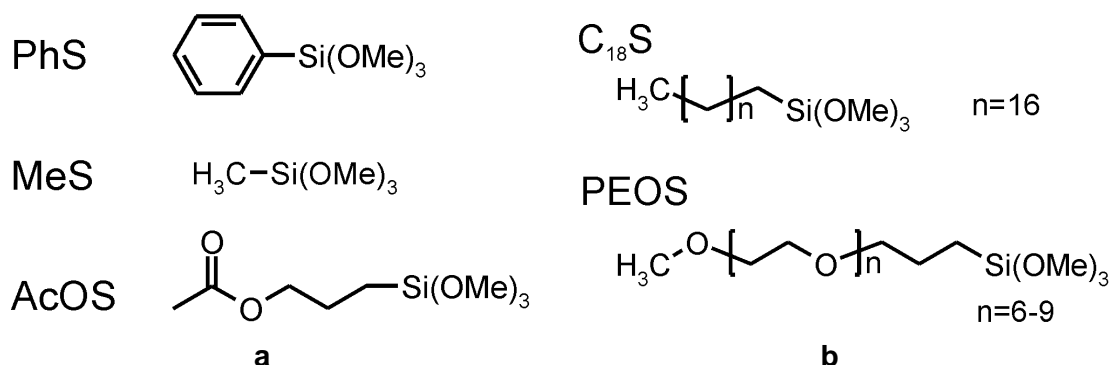


Abb. 4.28. Silane für die Funktionalisierung der SiO_2 -Partikel: (a) Methyltrimethoxysilan (MeS), Acetoxypentyltrimethoxysilan (AcOS), Phenyltrimethoxysilan (PhS) (b) Octadecyltrimethoxysilan (C_{18}S), Polyethylenoxidsilan (PEOS).

Trotz dieses Defizits wurden mit den in Abb. 4.28a vertretenen Silanen die gleichen CS-Partikel erhalten wie mit MEMO. Als Beispiele werden in Abb. 4.29 Opalschichten aus $\text{SiO}_{2\text{Silan}}$ -PMMA CS-Partikel gezeigt, deren SiO_2 -Kerne mit nicht pfropfenden Silanen funktionalisiert worden waren. Für die $\text{SiO}_{2\text{MeS}}$ -PMMA CS-Partikel wurde durch gravimetrische Bestimmung der löslichen und unlöslichen Anteile nach Extraktion mit THF bestätigt, dass tatsächlich kein gepfropftes Polymer vorlag.

Dass das Silan sorgfältig gewählt werden muss, zeigte sich daran, dass der Austausch von MEMO gegen die Silane in Abb. 4.28b nicht zum Erfolg führte. Die mit Octadecyltrimethoxysilan (C_{18}S) funktionalisierten SiO_2 -Partikel erwiesen sich als zu hydrophob, die mit Polyethylenoxidsilan (PEOS) modifizierten als zu hydrophil. Beide Partikelsorten koagulierte stets im wässrigen Reaktionsmedium, die mit C_{18}S modifizierten bereits beim Medienwechsel, die mit PEOS beschichteten im frühen Stadium der Emulsionspolymerisation.

Diese Ergebnisse entscheiden die Diskussion um Abb. 3.19: Pfropfen ist für das Aufwachsen von Polymerschalen auf Silikapartikel keine Voraussetzung. Entscheidend ist nur, dass das Silan nach Abb. 3.12 die Polarität der Silikaoberfläche zum Polymer passend modifiziert. Bei geeigneter Hydrophobie der Kerne wächst das Schalepolymere auf, gepfropft oder ungepfropft. Anorganische

Kerne verhalten sich in der Emulsionspolymerisation dann genau so, wie es von Polymerkernen bereits bekannt ist.

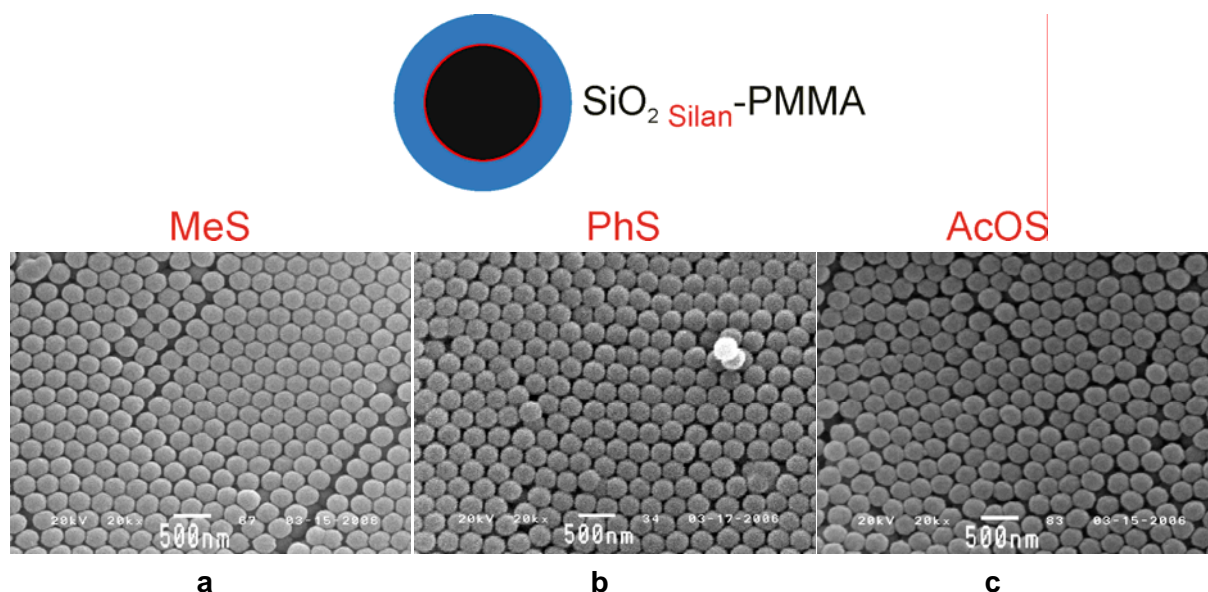


Abb. 4.29. REM-Aufnahmen von Opalschichten aus $\text{SiO}_2\text{Silan-PMMA}$ CS-Partikel, deren SiO_2 -Kerne funktionalisiert wurden mit (a) Methyltrimethoxysilan (MeS), (b) Phenyltrimethoxysilan (PhS), (c) Acetoxypentyltrimethoxysilan (AcOS)

4.5 C₁S-Partikel

Nachdem sich die Pfropfverbindung zwischen Kern und Schale bei den einfachen CS-Hybridpartikeln als unzulänglich erwiesen hatte, wurde der silanisierter Silikakern SiO_2MEMO erst mit einer PMMA-Zwischenschicht umhüllt und dann erst mit einer Außenschale umgeben (Schritte IV und V in Abb. 4.1). Dabei wurden die Erfahrungen mit entsprechenden rein polymeren C₁S-Partikeln genutzt. Das Syntheseverfahren entsprach dem an Abb. 3.14 erläuterten.

Die Zwischenschicht bestand immer aus PMMA, das auf den SiO_2MEMO -Kernen in dünner Schicht sehr glatt aufwächst und mit einem hohen Anteil von 10 Gew.% des Vernetzer ALMA (Abb. 3.13) vollständig fixiert wurde. ALMA hatte sich bei polymeren C₁S-Partikeln als Pfropfanker bewährt, womit auch bei den Hybridpartikeln zu rechnen war.⁴³ Das Vernetzen beeinflusste das Aufwachsen der Zwischenschicht nicht. PMMA-Schichten wie in Abb. 4.18c und dünner konnten mit Vernetzung erzeugt werden. Die beiden Schichten in Abb. 4.30, 11 nm und 5 nm dick, sind auf den Kernen schon nicht mehr sicher auszumachen. Beide Oberflächen sind aber ebenmäßig.

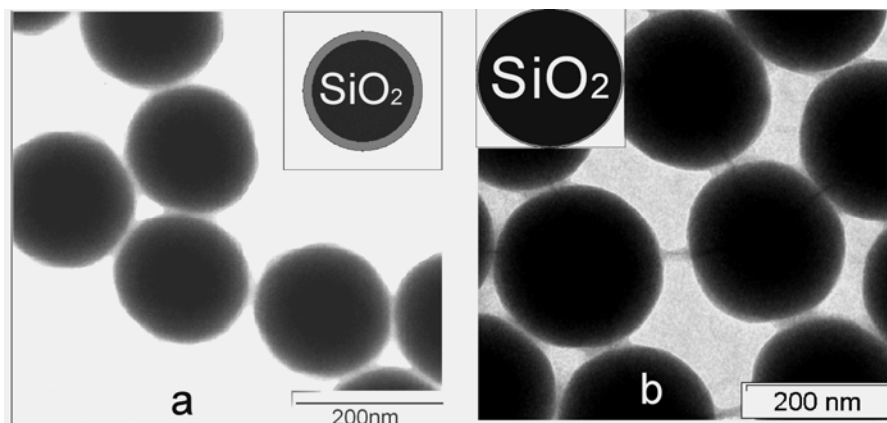


Abb. 4.30. $\text{SiO}_2\text{MEMO-P(MMAcoALMA)}$ Partikel mit einer extrem dünnen PMMA-Zwischenschicht von (a) 11 nm, (b) 5 nm Schalendicke

Auf diese extrem dünnen Schichten wurden Schalen aus Polybenzylmethacrylat (PBzMA) gepfropft, weil PBzMA mit seinem hohen Brechungsindex von $n_{\text{BzMA}} = 1,57$ (gegenüber $n_{\text{SiO}_2} = 1,45$ und $n_{\text{PMMA}} = 1,49$) für ausreichenden optischen Kontrast von $\Delta n \cong 0,12$ in den Opalfilmen sorgen kann.⁴⁴⁴ Auch bei diesen Synthesen wurde eine hohe Molmasse angestrebt und deshalb ohne Regler und mit geringer Initiatorkonzentration, gerade ausreichend für vollständigen Umsatz, gearbeitet. Die Schalen dieser $\text{SiO}_2\text{MEMO-P(MMAcoALMA)-PBzMA}$ C₁S-Partikel, im Folgenden kurz als $\text{SiO}_2\text{PMMAcsPBzMA}$ bezeichnet, waren nicht immer perfekt. Auf der dickeren PMMA-Zwischenschicht in Abb. 4.30a wuchs PBzMA ebenmäßig auf (Abb. 4.31a). Auf der dünneren in Abb. 4.30b bildeten sich aber eindeutige Einzelkeime der PBzMA-Schale (Abb. 4.31b), die darauf zurückzuführen sein müssen, dass diese sehr dünne Zwischenschicht nicht ganz vollständig ist.

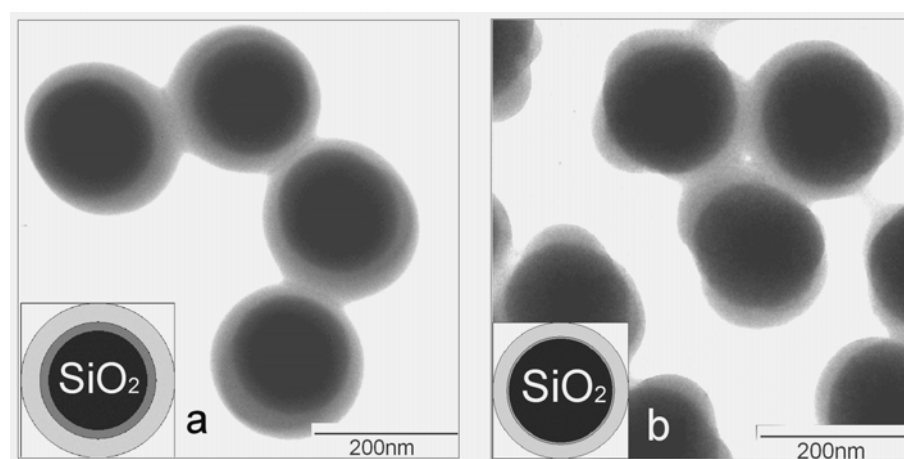


Abb. 4.31. $\text{SiO}_2\text{-PMMA-PBzMA}$ C₁S-Partikel, hergestellt aus den $\text{SiO}_2\text{MEMO-PMMA}$ Partikeln mit (a) 11 nm Zwischenschicht in Abb. 4.30a und (b) 5 nm Zwischenschicht in Abb. 4.30b

PBzMA wächst offenbar gut auf PMMA auf, aber wegen seiner höheren Hydrophobie ebenso wie PS weniger gut auf MEMO. Bei der Herstellung von Opalfilmen, die in Kap. 5 diskutiert werden, stellte sich heraus, dass solche unregelmäßigen Schalen nicht stören. Daraus ist der Schluss zu ziehen, dass für gute Opalfilme die Monodispersität des Kerns einschließlich der Zwischenschicht viel wichtiger ist als die Ebenmäßigkeit der Schale. Dies überrascht nicht wirklich, weil sich die Schale in Opalfilmen ohnehin deformieren muss (Abb. 2.3).

Zur Tauglichkeit für das Verfahren der Schmelzescherung gehört aber vor allem ausreichende Pfropfung zwischen dem Kern und der Schale. Diese wurde durch Extraktion der Partikel mit THF untersucht, wieder mit dem Fokus auf die in Abb. 4.2 dargestellten Wunschpartikel mit etwa 25 nm Schalendicke. Die Resultate sind in Abb. 4.32a dargestellt, dem Pendant von Abb. 4.27b. Die PBzMA-Ketten wiesen Molmassen im Bereich 150–200 kg/mol auf und hätten somit in Gauss-Konformationen Knäuel mit einem Durchmesser von 20–30 nm bilden sollen (Gl. 4.4). Die Extraktion bewies aber, dass die auf der Zwischenschicht gepfropfte PBzMA-Schicht nur 13 nm dick war. Das heißt, dass auch diese Ketten zunächst oblate Knäuel bildeten. Der Rest der Schale, unabhängig von ihrer Dicke, bestand aus freien PBzMA-Ketten, die wiederum die gepfropften quellen und so die gemeinsame Schale durchdringen.

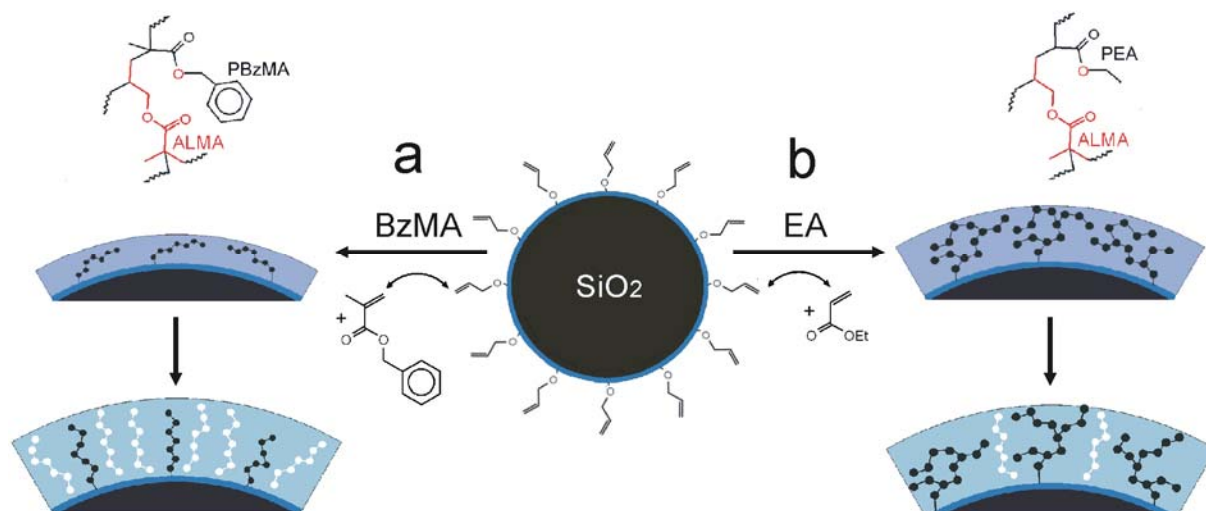


Abb. 4.32. Pfropfung des Schalepolymeren auf ALMA: Erstschale aus gepfropften Ketten, die sich dann mit den später aufwachsenden ungepfropften Ketten mischen; (a) PBzMA, (b) PEA.

Zu Abb. 4.27 besteht aber ein offensichtlicher Unterschied. Die gepfropfte Erstschale ist viel dicker, so dass in der Gesamtschale schließlich eine gepfropfte auf zwei freie Ketten kommt. Mit dieser Architektur entstanden zufriedenstellende Opalfilme.

Noch bessere Schalen, ebenmäßig auch auf den dünnsten PMMA-Zwischenschichten, lieferte PEA (Abb. 4.33). Die PEA-Ketten waren zudem stets bestens fixiert: Zwei gepfropfte Ketten kamen auf

eine freie. Wie in Abb. 4.32b formuliert, wird dieser erhöhte Pfropfgrad darauf zurückgeführt, dass die PEA-Ketten in acrylattypischer Manier bei der Polymerisation verzweigen.

Leider liefern C_1S -Partikel $SiO_{2PMMA}csPEA$ kaum optischen Kontrast ($n_{SiO_2} = 1,45$, $n_{PEA} = 1,46$). Dies führte zur Entwicklung von Partikeln mit einer $P(EAcoBzMA)$ -Schale (Abb. 4.33b), die wegen des Verhältnisses von etwa einer gepfropften auf eine freie Polymerkette ebenfalls gut verankert ist und zugleich für genügend Kontrast sorgt.

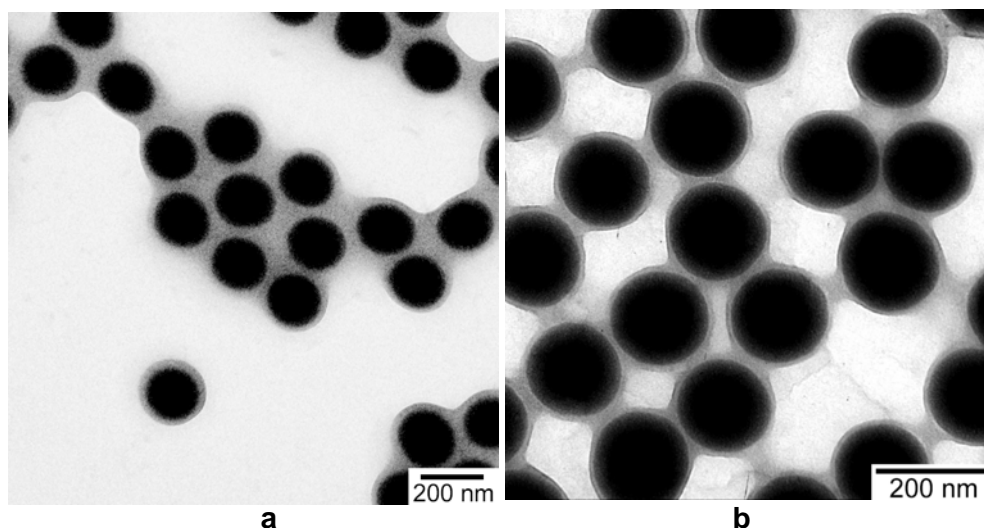


Abb. 4.33. C_1S -Partikel mit SiO_{2MEMO} -Kern, $P(MMAcoALMA)$ -Zwischenschicht und (a) PEA-Schale, (b) $P(EA_{70}coBzMA_{30})$ -Schale. Die bei der Trocknung wegen der weichen Schalepolymeren stark verfilmenden Partikelniederschläge wurden mit RuO_4 angefärbt.

PMMA eignet sich gut als Träger für verschiedenste Schalepolymere. Erfolgreich wurden C_1S -Partikel mit Schalen aus den Polymeren von Ethylacrylat, Butylacrylat, Styrol, Methylmethacrylat, t-Butylmethacrylat, Cyclohexylmethacrylat, Benzylmethacrylat und ihren Mischungen hergestellt. Erste Ergebnisse zur Verwendung als Modellsysteme für Filmbildungs- und Bewitterungsuntersuchungen wurden inzwischen veröffentlicht.⁴⁴⁵⁻⁴⁴⁷

4.6 Polymer-Silika-CS-Hybridpartikel

Um endgültig zu beweisen, dass die gute Verbindung zwischen SiO_2 und den Polymeren zustande kommt, weil die silanisierte Oberfläche der Silikakerne dem Polymeren die passende Polarität bietet, (Abb. 3.12, 3.19b) wurden außer den SiO_{2MEMO} -Polymer CS-Partikeln auch Polymer- SiO_2 C_1S -Partikel mit der umgekehrten Architektur, also mit einem Polymerkern und einer SiO_2 -Schale, synthetisiert.

Um das Aufwachsen der Silikaschale zu ermöglichen, wurde die Strategie aus Abb. 4.10 umgekehrt. In Kap. 4.2 wurde der polare Silikakern mit dem Silan MEMO bedeckt, wodurch seine Oberfläche unpolar wurde (Abb. 4.34a), passend zu einer Polymerschale. Jetzt sollte ein unpolarer PMMA-Kern wiederum mit MEMO bedeckt werden, aber in umgekehrter Ausrichtung (Abb. 4.34b), weshalb er mit polaren SiOH-Funktionen ausgerüstet werden sollte, die eine Silikaschale annehmen können. In beiden Fällen kann man von einer Umpolung sprechen.

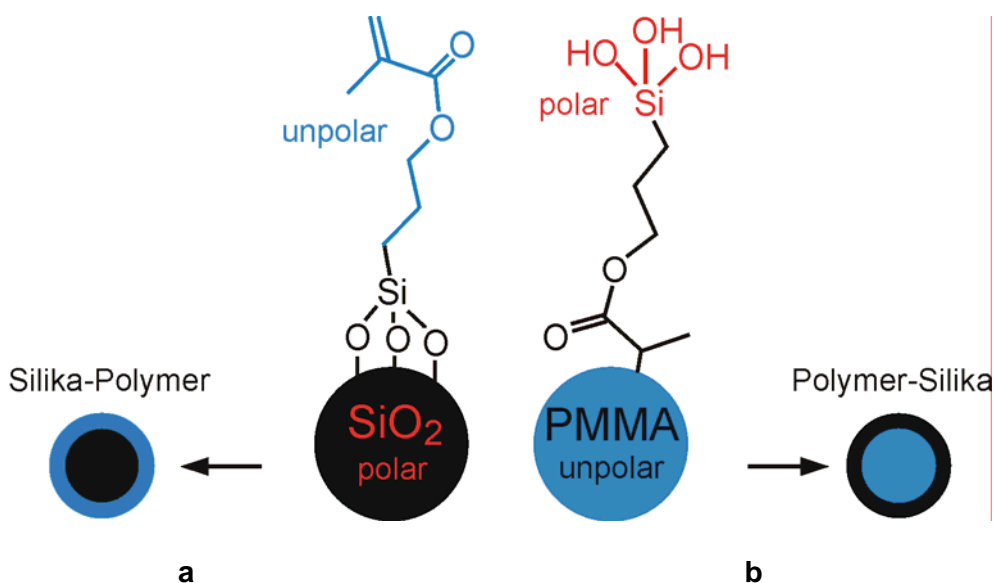


Abb. 4.34. Anpassung der Polarität von Kernpartikeln mit MEMO: (a) Hydrophobisierung von Silikakernen, (b) Hydrophilisierung von PMMA-Kernen

Der Syntheseweg ist in Abb. 4.35 skizziert. Um die PMMA-Kerne (hergestellt nach der Anleitung in Kap. 3.1.2.2) mit MEMO zu bestücken, wurden sie zunächst mit einer Zwischenschicht aus einem Copolymeren $\text{P}(\text{MMA}_{1-x}\text{coMEMO}_x)$ mit MEMO als Comonomerem umhüllt. Die Schale wurde in wässriger Emulsion bei $\text{pH} = 7$ mit MEMO-Anteilen von $0 < x < 90$ Gew.% hergestellt. MEMO copolymerisiert statistisch mit MMA. Bei $x = 90$ Gew.% koagulierte zwar der Latex, konnte aber weitgehend redispersiert werden. Das Verfahren lehnt sich an Arbeiten von Bourgeat-Lami et al. an,⁴⁴⁸⁻⁴⁵¹ die $\text{P}(\text{ScoMEMO})$ -Latizes und $\text{P}(\text{ScoMEMO})\text{-SiO}_2$ -Partikel synthetisierten und feststellten, dass bei neutralem pH-Wert das MEMO im Wasser nicht vorzeitig hydrolysiert wird. Die Hydrolyse verläuft auf der Zeitskala von Stunden, also langsamer als die Emulsionspolymerisation. Das MEMO-Comonomere wird deshalb ohne Hydrolyse statistisch in die Zwischenschicht eingebaut. Erst im fertigen $\text{PMMA-P}(\text{MMA}_{1-x}\text{coMEMO}_x)$ -Latex wird dann die Oberfläche der Zwischenschicht hydrolysiert, weshalb die Partikel schließlich mit polaren SiOH-Gruppen besetzt sind.

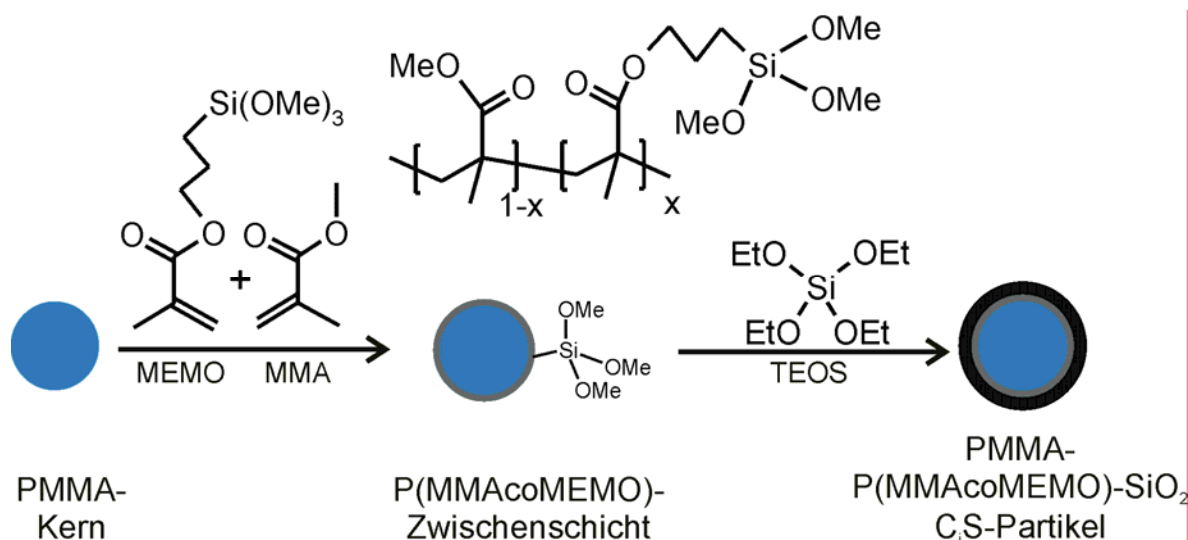


Abb. 4.35. Syntheseweg für PMMA-P(MMA_{1-x}coMEMO_x)-SiO₂ C_iS-Partikel

Diese Kern-Zwischenschicht-Partikel wurden dann im Stöber-Prozess als Kerne eingesetzt, auf die die Silikaschale aufwachsen sollte. Die wässrigen Latizes wurden mit Ethanol verdünnt, dann wurden zur Synthese der SiO₂-Schale Ammoniaklösung und TEOS zugegeben ($w_{\text{Polymer}} = 6 \text{ g/L}$, $w_{\text{SiO}_2} = 8,5 \text{ g/L}$, $x_{\text{NH}_3} = 5$ und $x_{\text{H}_2\text{O}} = 22$). Tatsächlich wächst die SiO₂-Schale auf die MEMO-modifizierten PMMA-Kerne prinzipiell ähnlich auf wie eine PMMA-Schale auf MEMO-modifizierten SiO₂-Kerne (Abb. 4.18). Wie Abb. 4.36 zeigt, wird die SiO₂-Schale mit zunehmendem MEMO-Gehalt stetig besser.

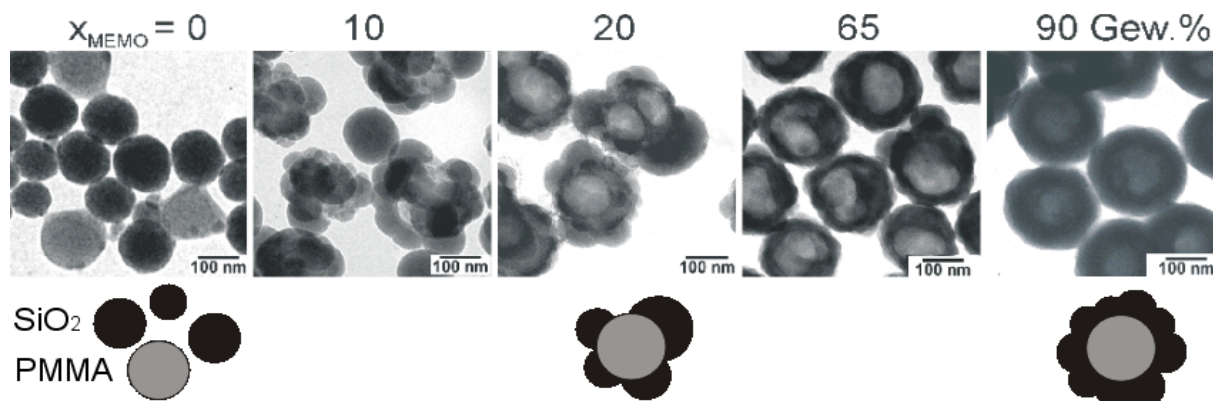


Abb. 4.36. TEM-Aufnahmen vom Aufwachsen der Silikaschale auf PMMA-Kernpartikeln mit einer P(MMA_{1-x}coMEMO_x)-Zwischenschicht und verschiedenen MEMO-Gehalten x_{MEMO} : Ohne MEMO wächst kein SiO₂ auf. Mit zunehmendem MEMO-Gehalt formen die aufwachsenden SiO₂-Einzelkeime eine zunehmend geschlossene, gleichmäßige Silikaschale.

Ohne MEMO werden gar keine CS-Partikel gebildet. Das fast reine PMEMO ($x = 90 \text{ Gew. \%}$) weist die beste SiO₂-Schale auf. Es ist verständlich, dass sehr viel MEMO in der Zwischenschicht vonnöten

ist, da die Partikel der Silika-Außenschale eine äußerst hydrophile, weitgehend von Silanolgruppen bedeckte Partikeloberfläche anbieten müssen. Auch bei den $\text{SiO}_2\text{csPMMA}$ -Partikeln war eine maximale MEMO-Bedeckung ($\ell_{\text{MEMO}} \geq 1$) besonders günstig. Damit bestätigt sich, dass die Polarität der Kernoberfläche, die zu einer wohldefinierten CS-Architektur führt, bei SiO_2 -Polymer- und Polymer- SiO_2 -Partikeln die gleiche ist.

Anhand von Abb. 4.36 und Abb. 4.37 soll noch ein analytisches Problem angesprochen werden: Da alle bisher in diesem Kapitel präsentierten TEM-Aufnahmen von Partikelniederschlägen stammen, stellte sich die Frage, ob diese Bilder die Partikelarchitektur zutreffend wiedergeben. Immerhin werden die Partikel bei dieser Methode vollständig durchstrahlt, so dass die Gefahr besteht, dass ihre Innenarchitektur nicht unverzerrt dargestellt wird. In Abb. 4.37 werden die $\text{P(MMA}_{35}\text{coMEMO}_{65})\text{-SiO}_2$ -Kernschale-Partikel aus Abb. 4.36 nochmals abgebildet, wobei aber diesmal Ultradünnschnitte fotografiert wurden. Diese zeigen zweifelsfrei die Innenstruktur, weil die Partikel durchgeschnitten werden.

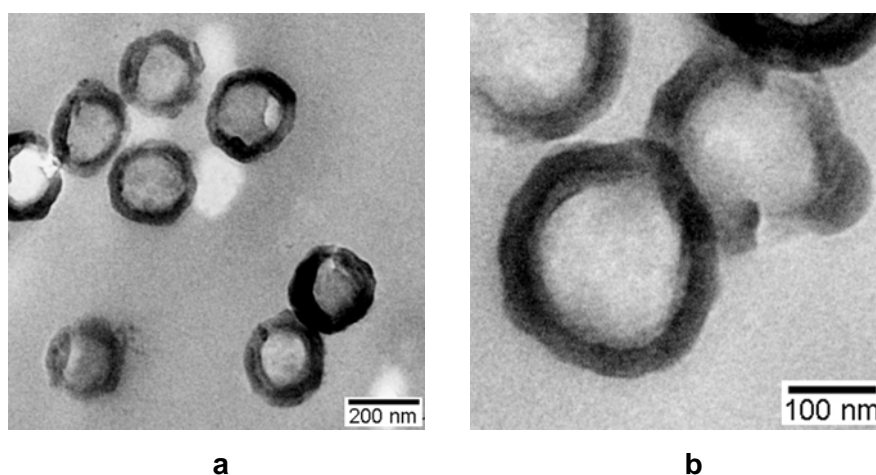


Abb. 4.37. PMMA-SiO_2 -Partikel mit $x_{\text{MEMO}} = 65$ Gew.% in der Zwischenschicht im Durchschnitt (eingebettet in Epoxidharz, Schnittdicke 75 nm): (a) Übersicht, (b) Detail.

Die Bilder in Abb. 4.36 und Abb. 4.37 für $x_{\text{MEMO}} = 65$ Gew.% geben die unregelmäßige Kern-Schale-Morphologie der Partikel offensichtlich sehr ähnlich wieder, woraus hervorgeht, dass den TEM-Aufnahmen von Partikelniederschlägen wirklich getraut werden darf. Dieser Beweis ließ sich an den Silika-Polymer-Kernschalepartikeln der vorigen Abschnitte praktisch nicht führen, weil es nicht gelang, die harten Silikakerne zu durchschneiden. Die Silikaschalen in Abb. 4.37 konnten dagegen durchgeschnitten werden.

Aufschlussreich ist die Rolle des Ammoniaks beim Aufwachsen der Silikaschale. In Abb. 4.38 werden die Produkte von Ansätzen mit verschiedenen Ammoniakkonzentrationen gezeigt, die unter der oben genannten Standardkonzentration von $x_{\text{NH}_3} = 5$ liegen.

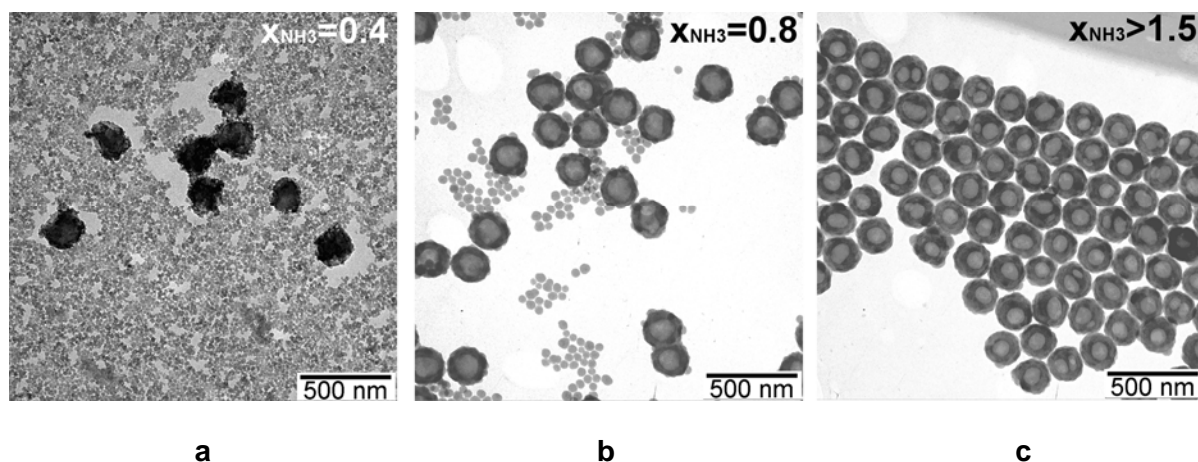


Abb. 4.38. Einfluss der Ammoniakkonzentration x_{NH_3} auf die Bildung von Silikapartikeln und Polymer-Silika-Kernschalepartikeln

Ohne die Polymerpartikel hätte der Stöber-Prozess nach Abb. 3.4 mit sehr wenig Ammoniak zu nanoskopischen und mit mehr Ammoniak sukzessiv zu größeren Silikapartikeln geführt. Genau diese Abfolge ist auch in Abb. 4.38 zu beobachten: Die SiO_2 -Partikel werden mit zunehmendem x_{NH_3} (Abb. 4.38b,c) größer. Wichtiger ist aber ein zweiter Trend: Die SiO_2 -Partikel heften sich mit steigendem x_{NH_3} zunehmend an die Polymerpartikel an. Während in Abb. 4.38a fast alle Silikapartikel frei sind, befinden sich in Abb. 4.38c fast alle als Schale auf den Polymerpartikeln. Separate Silikapartikel werden nicht mehr beobachtet. Diese Durchsetzungsfähigkeit der silanisierten Oberfläche der Polymerpartikel beweist eindrücklich, wie gut diese der Polarität des Silika angepasst worden war. Auch für das Aufwachsen der Silikaschale ist somit offenbar die optimal eingestellte Hydrophilie der Kernpartikel entscheidend für die CS-Architektur.

Die Linie der inversen PMMAcs SiO_2 -Partikel wurde aber nicht weiter verfolgt. Die bisherigen Resultate erwecken Zweifel, ob diese Produkte jemals die herausragende Qualität der SiO_2 csPMMA-Partikel erreichen können. In Abb. 4.39a werden die P(MMA₃₅coMEMO₆₅)- SiO_2 -Kernschale-Partikel nochmals gezeigt. Die Silikaschale ist sichtlich nicht ebenmäßig, sondern in Einzelkeimen aufgewachsen. Dies mag man durch Medienvariation noch verbessern können,^{458,459} aber ein unvermeidlicher Nachteil des Silika ist seine enge Vernetzung, die jeden Keim auf der Partikeloberfläche sofort völlig immobilisiert. Auch die REM-Aufnahme der Opalschicht in Abb. 4.39b zeigt deutlich die unrunde Form der Partikel, die der in der Literatur beschriebener PS-MEMO- SiO_2 -Partikel vergleichbar ist.⁴⁶⁰

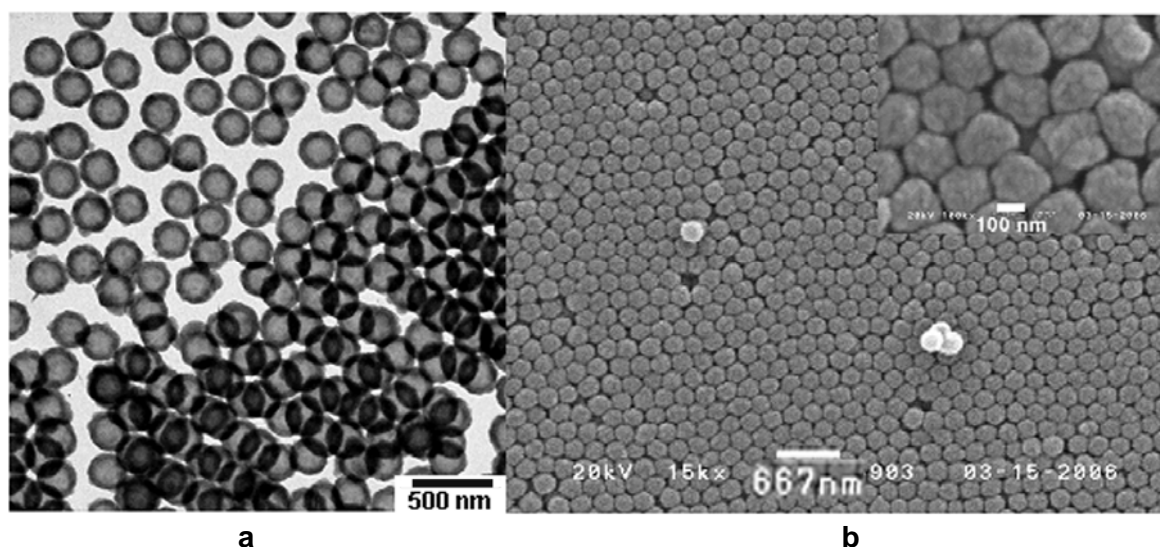


Abb. 4.39. PMMA-P(MMA₃₅coMEMO₆₅)-SiO₂ C₁S-Partikel: (a) TEM-Aufnahme, (b) REM-Aufnahme einer daraus mit der Methode der vertikalen Trocknung hergestellten Opalschicht. Die Detailvergrößerung in (b) zeigt die rau in Einzelkeimen aufgewachsene SiO₂-Schale.

Aus diesem Misserfolg kann eine Schlussfolgerung gezogen werden: Es ist eine notwendige, aber nicht hinreichende Bedingung für exzellente Kernschale-Partikel, dass die Schale ohne Sekundärkeimbildung und Aggregation auf den Kern aufwächst. Dazu muss aber noch kommen, dass die Schale möglichst schon im Frühstadium auf dem Kern spreitet und dadurch ebenmäßig wird. Nur dann bildet sich die erwünschte glatte Schale, die bei den Silika-Polymer-, nicht aber bei den Polymer-Silika-Partikeln gelang.

4.7 Hohlpartikel

Da die Präparation von Inversopalen nach Abb. 1.7f das Ausätzen der Silikakerne aus Hybridopalfilmen zur Voraussetzung hat, die aus Silika-Polymer Kernschale-Partikeln hergestellt werden, wurde der Ätzprozess in Vorversuchen an einzelnen CS-Partikeln ausgetestet. SiO₂csPMMA-Partikel wurden auf Netzen für die Elektronenmikroskopie niedergeschlagen und mit Flusssäure behandelt. Wie Abb. 4.40 beweist, war die Polymerschale tatsächlich für die Säure und das entweichende SiF₄ permeabel genug: Die Kerne konnten entfernt werden, so dass polymere Hohlkugeln entstanden. Die Polymerschale behielt dabei meistens ihre Kugelform, aber nicht immer, woraus zu schließen ist, dass wässrige Flusssäure die Thermoplastschale etwas aufweicht. Inzwischen wurden von Xu et al. auf vergleichbare Weise auch Polystyrol-Hohlkugeln hergestellt.³²⁰

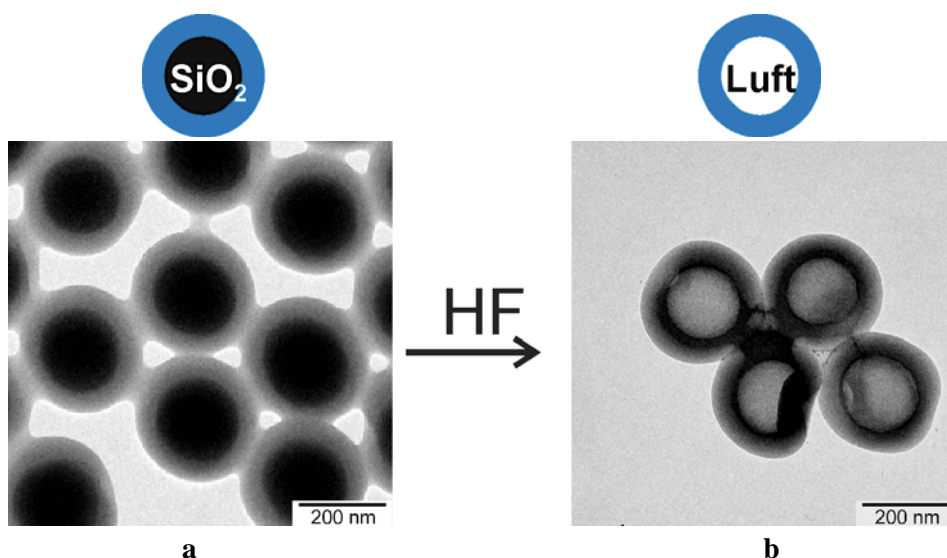


Abb. 4.40. Ätzen von $\text{SiO}_2\text{csPMMA}$ -Partikeln mit Flusssäure: TEM-Aufnahme der Partikel (a) vor, (b) nach dem Ätzen. Das Ätzen entfernt selektiv die in (a) schwarz abgebildeten SiO_2 -Kerne.

Die Ätzversuche wurden auch mit $\text{PMMAcsSiO}_2\text{ssPMMA C}_1\text{S}$ -Partikeln durchgeführt, in denen das Silika die Rolle einer Zwischenschicht übernimmt. Diese Partikel waren aus den im vorigen Abschnitt besprochenen inversen Polymer-Silika-Partikeln durch Aufpolymerisieren einer PMMA-Außenschale synthetisiert worden. Wie in Abb. 4.40 ist auch in Abb. 4.41 trotz der Abbildungsprobleme erkennbar, dass gezielt das SiO_2 herausgeätzt werden konnte. Der Ätzprozess ist also durch Polymerschichten hindurch möglich, und zwar so selektiv, dass das Polymere nicht angegriffen wird.

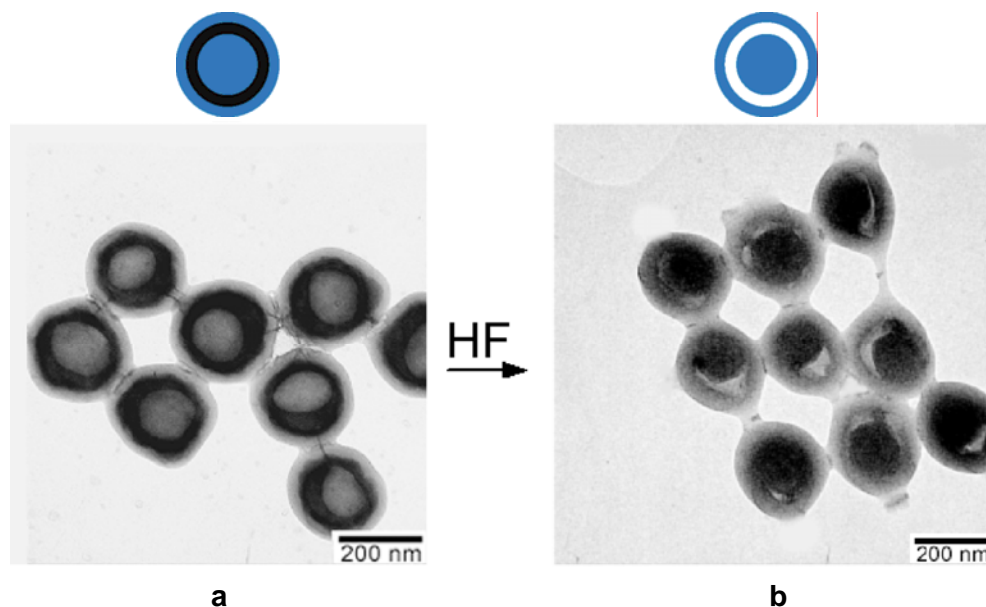


Abb. 4.41. Ätzen von $\text{PMMA-SiO}_2\text{-PMMA C}_1\text{S}$ -Partikeln mit Flusssäure: TEM-Aufnahme der Partikel (a) vor, (b) nach dem Ätzen. Das Ätzen entfernt selektiv die in (a) schwarz abgebildete innere SiO_2 -Schale.

4.8 Zusammenschau der Partikelchemie

In Abb. 4.42 sind die einzelnen Stufen der Partikelsynthese nochmals zusammengefasst dargestellt, von der vernetzenden Kondensation des Kieselsäureesters über die Kondensation des Alkylsilans bis zur radikalischen Emulsionspolymerisation der Polymerschalen. Aus C_iS -Partikeln mit einer Zwischenschicht und einer Außenschale wurden Hybridopalfilme und aus diesen Inversopalfilme hergestellt (Kap. 5), aus CS -Partikeln mit nur einer Schale Doppelopal (Kap. 6).

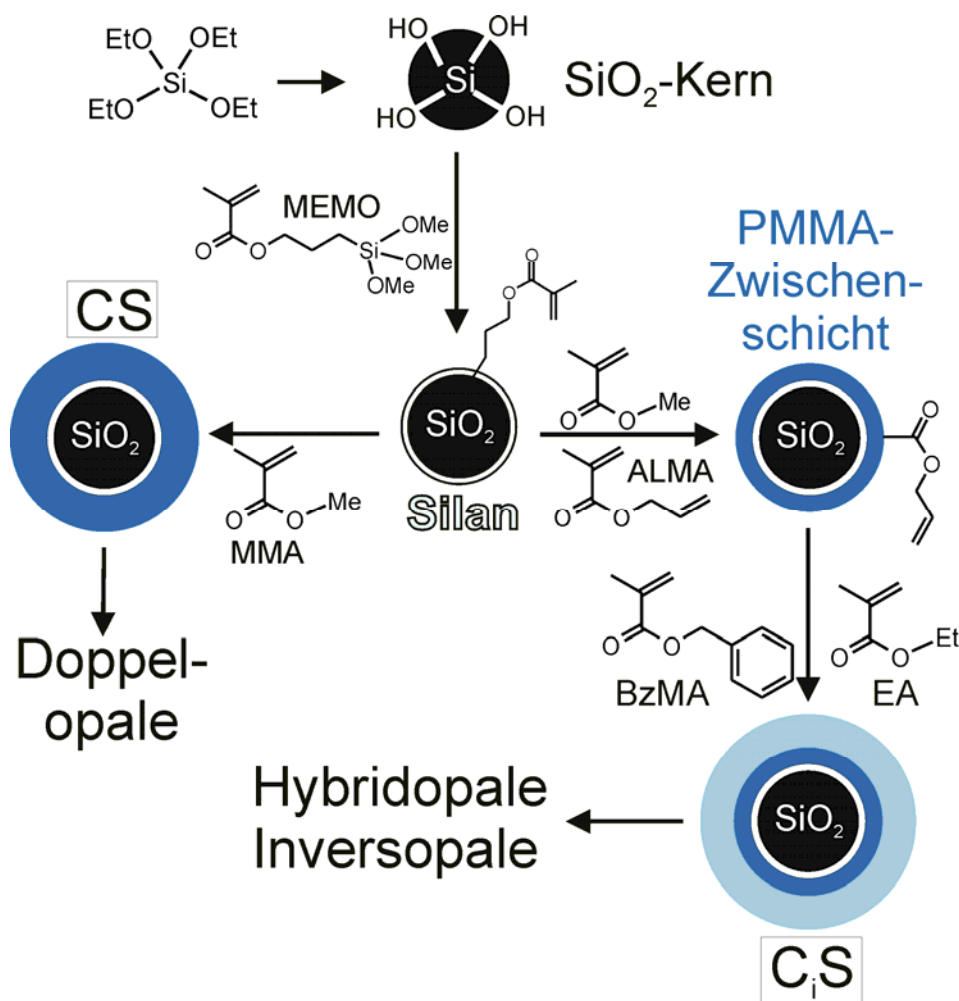


Abb. 4.42. Zusammenschau aller Stufen der Partikelsynthese